



**João Maria Teixeira Bastos Vaz e Gala**

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

**Desenvolvimento de Padrão Gravimétrico de medição de  
caudal de fluidos entre 10 mL/min e 100 nL/min**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia Mecânica

Orientador: Doutor Rui Fernando dos Santos Pereira Martins,  
FCT/UNL - DEMI

Co-Orientadora: Mestre Elsa Batista, Responsável do Laboratório de  
Volume, Instituto Português da Qualidade



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2012**



A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor



## AGRADECIMENTOS

É praticamente impossível mencionar todas as pessoas que foram importantes no decorrer deste trabalho, seja pelo apoio direto ou mesmo pelo apoio moral tantas vezes necessário nos dias menos produtivos. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha família, em especial aos meus pais, por todo o incentivo, apoio, motivação e paciência que tiveram comigo não só ao longo deste trabalho como em todo o meu percurso académico.

O meu agradecimento também à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e a todos os professores que tive no decorrer do curso pela contribuição que tiveram na minha formação académica.

Agradeço ao Professor Rui Fernando Martins, do DEMI, pela orientação, disponibilidade e conselho na elaboração do projeto e na escrita da dissertação.

Agradeço à Dra. Elsa Batista, do IPQ, por toda a formação em metrologia que me deu, também pela sua disponibilidade e orientação durante todo o projeto.

Agradeço ao Eng. Luís Ribeiro, pelo grande apoio na parte de programação e automatização do projeto.

Aos restantes trabalhadores do IPQ agradeço os conhecimentos partilhados e o apoio incondicional durante o estágio, em especial ao Nelson Almeida.

Aos estagiários PEJENE agradeço a boa disposição e alegria transmitida no dia a dia.

Aos meus colegas e amigos agradeço o seu companheirismo e apoio constante não só no decorrer deste projeto como durante todo o meu percurso académico.



## RESUMO

Com o avanço da ciência na área do micro caudal, torna-se necessário que a Metrologia acompanhe esse desenvolvimento para fazer face às exigências legais e de cariz económico.

A presente dissertação apresenta a conceção, o projecto, o desenvolvimento e os ensaios experimentais de um padrão primário de medição de micro caudal, desenvolvido em parceria pelo Laboratório de Volume (LVO) do Instituto Português da Qualidade (IPQ) com o Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial (DEMI) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), que permita a rastreabilidade e calibração de equipamentos no Laboratório Central de Metrologia do Instituto Português da Qualidade. Este tipo de sistema, que está ainda em fase de estudo e desenvolvimento na Europa, pretende ser implementado no Laboratório de Volumes do IPQ como Padrão Primário de caudal de líquidos.

Neste trabalho faz-se referência aos estudos deste tipo de Padrão actualmente em curso na Europa e identificam-se as especificações, parâmetros e condicionantes analisados que permitiram escolher a solução de projeto para o sistema. É apresentada a conceção e montagem do padrão, é explicado o seu funcionamento e o respetivo cálculo de incertezas associado. Na dissertação são ainda analisados algumas variáveis de influência, tais como: a evaporação, queda da gota e a maior ou menor rigidez do sistema de tubagem que conduz o fluido.

No âmbito deste trabalho foram também realizadas calibrações de vários equipamentos, tais como: vidraria de laboratório, bombas volumétricas e seringas infusoras utilizadas em hospitais e centros de saúde para administração de fármacos. Todos os procedimentos experimentais e de calibração são descritos na dissertação, tal como o cálculo das incertezas associadas.

## PALAVRAS-CHAVE

Micro caudal

Calibração

Medição

Incerteza

Fluidos





## ABSTRACT

With the advancement of science in the field of micro flow / fluid, it is necessary that the Metrology accompanies this development to meet the legal requirements and of economic nature.

This work follows several previous ones resulting from a long lasting cooperation between the Central Laboratory of Metrology of the Portuguese Institute of Quality (LVO) and the Faculty of Science and Technology of the New University of Lisbon – Department of Mechanical and Industrial Engineering (FCT/UNL-DEMI). This dissertation presents the design and the development of a primary standard for measuring micro flow, with the objective of allowing traceability and calibration of such equipments at LVO. This type of system is still under study in Europe and it is intended, after being developed, its implementation as a Portuguese National Standard for measuring micro flows at the Portuguese Quality Institute.

In this work references were made to ongoing European studies of this type of system and, based on these underway studies, specifications were identified, the design parameters were defined and restraints evaluated, which allowed to propose different designs for the system. After being analysed some alternative solutions for the micro flow standard system, its final design was defined, the parts were bought and assembled, its operation procedure was explained and experimental tests allowed uncertainty to be calculated. In addition, , variables such as evaporation, falling drop and higher or lower rigidity of the piping system conducting the fluid are analyzed in the dissertation.

Moreover, several instruments like glassware, volumetric pumps and infusion syringes used in hospitals for drug delivery were calibrated. All experimental and calibration procedures are described, as well as the calculation of associated uncertainties.

## KEY-WORDS

Micro flow

Calibration

Measuring

Uncertainty

Fluids



# ÍNDICE

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>III</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice Figuras .....</b>	<b>XV</b>
<b>Índice de tabelas .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Acrónimos e Siglas.....</b>	<b>XIX</b>
<b>Simbologia .....</b>	<b>XXI</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1.    Génese da Tese.....	2
Projeto.....	2
1.2.    Objetivos do trabalho .....	2
1.3.    Estrutura da Dissertação.....	4
<b>2. Enquadramento .....</b>	<b>5</b>
2.1.    Estruturas da Qualidade .....	5
2.2.    Metrologia .....	6
2.3.    Laboratório Central de Metrologia.....	8
2.4.    Laboratório de Volume .....	9
2.5.    Método Gravimétrico .....	11
2.6.    Medição de Caudal.....	12
Métodos de medição .....	12
Método dinâmico .....	12
<b>3. Incertezas .....</b>	<b>13</b>
3.1.    Incerteza de medição.....	13
3.2.    Avaliação da incerteza .....	14
3.2.1.    Avaliação de tipo A .....	14
3.2.2.    Avaliação de Tipo B .....	15
3.2.2-1 Distribuição Normal .....	15

3.2.2-2 Distribuição Retangular .....	16
3.2.2-3 Distribuição Triangular .....	16
3.3. Incerteza-Padrão da grandeza de saída (mensuranda).....	17
3.4. Incerteza de medição Expandida .....	18
<b>4. Conceção e Desenvolvimento de um padrão gravimétrico para medição de micro caudal.....</b>	<b>21</b>
4.1. Definição e identificação da necessidade .....	21
4.2. Avaliação dos parâmetros de projeto .....	22
4.2.1. Condições do Laboratório.....	22
4.2.2. Geração de fluxo .....	22
4.2.3. Influências térmicas, absorção e fugas.....	22
4.2.4. Evaporação.....	23
4.2.5. Efeitos de capilaridade ou tensão superficial .....	23
4.2.6. Contaminação e bolhas de ar .....	23
4.2.7. Medição do tempo, Aquisição de dados .....	24
4.2.8. Balança.....	24
4.3. Estado da arte – Breve descrição de estudos similares realizados internacionalmente	25
4.3.1. Estudo realizado pelo <i>Danish Technology Institute</i> [14] .....	25
4.3.2. Estudo realizado pela FHI ( <i>Federatie Van Technologiebranches</i> ) [15] .	25
4.3.3. Estudo realizado pelo <i>CETIAT (Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques)</i> [16].....	25
4.4. Princípios de soluções de projecto .....	26
4.4.1. Geração de caudal .....	26
4.4.1-1 Caudal por efeito de gravidade.....	26
4.4.1-2 Controlo por diferença de pressão .....	26
4.4.1-3 Bomba volumétrica/Seringa infusora .....	26
4.4.2. Transporte do fluido (Tubagem).....	26
4.4.2-1 Tubagem em <i>teflon</i> .....	27
4.4.2-2 Tubagem de vidro.....	27

4.4.2-3 Tubagem em aço inox .....	27
4.4.3. Direcionamento de escoamentos (válvula) .....	27
4.4.3-1 Válvula manual.....	27
4.4.3-2 Válvula pneumática.....	27
4.4.3-3 Válvula eletrónica.....	28
4.4.4. Sistema de desarejamento da água.....	28
4.4.4-1 Aquecimento e banho de ultra-sons.....	28
4.4.4-2 Banho de ultra-sons com aquecimento incorporado.....	28
4.4.5. Controlo de evaporação .....	28
4.4.5-1 Controle das condições ambientais do laboratório .....	29
4.4.5-2 Cobrir a amostra com um líquido menos denso .....	29
4.4.5-3 <i>Evaporation Trap</i> .....	29
4.4.6. Balança.....	29
4.4.6-1 Modo Normal .....	29
4.4.6-2 Método <i>Dosing</i> .....	29
4.5. Composição Modular do Projeto.....	30
4.5.1. Geração de Caudal .....	30
4.5.2. Tubagem .....	31
4.5.3. Válvula.....	32
4.5.4. Desarejamento da água e purga .....	32
4.5.5. Controlo da evaporação .....	33
4.5.6. Balança.....	34
4.5.7. Modelação do sistema padrão de medição de micro-caudais .....	35
4.6. Determinação do caudal .....	37
<b>5. Cálculo de Incertezas .....</b>	<b>39</b>
5.1. Determinação da Incerteza no Método Gravimétrico (calibração volumétrica) .....	39
5.1.1. Parâmetros que influenciam a medição (adaptado [26]).....	39
5.1.1-1 Pesagem.....	39
5.1.1-2 Massa Volúmica da água.....	39

5.1.1-3 Temperatura da água .....	39
5.1.1-4 Condições ambientais .....	39
5.1.1-5 Características do instrumento.....	39
5.1.1-6 Operador .....	39
5.1.2. Modelo de cálculo.....	40
5.1.3. Incertezas padrão [27].....	41
5.1.3-1 Incerteza associada à massa.....	41
5.1.3-2 Incerteza associada à temperatura .....	41
5.1.3-3 Incerteza associada à massa volúmica da água.....	41
5.1.3-4 Incerteza-padrão associada à massa volúmica do ar.....	41
5.1.3-5 Incerteza-padrão associada à massa volúmica das massas .....	41
5.1.3-6 Incerteza-padrão associada ao coeficiente de expansão térmica cúbico do material.....	41
5.1.3-7 Incerteza associada à leitura do menisco.....	41
5.1.3-8 Incerteza associada à evaporação .....	42
5.1.3-9 Incerteza associada a resolução do instrumento .....	42
5.1.3-10 Incerteza associada à repetibilidade .....	42
5.1.4. Coeficientes de Sensibilidade das Grandezas de entrada [27] .....	42
5.1.5. Incerteza Combinada [27].....	43
5.2. Determinação da Incerteza da calibração do padrão de micro caudal.....	44
5.2.1. Parâmetros que influenciam a medição .....	44
5.2.1-1 Pesagem.....	44
5.2.1-2 Massa Volúmica da água.....	44
5.2.1-3 Tempo.....	44
5.2.1-4 Evaporação .....	44
5.2.1-5 Temperatura da água .....	44
5.2.1-6 Condições ambientais .....	44
5.2.1-7 Características do padrão utilizado.....	44
5.2.2. Modelo de cálculo.....	45

5.2.3.	Incertezas padrão .....	46
5.2.4.	Coeficientes de sensibilidade das grandezas de entrada .....	46
5.2.5.	Incerteza Combinada .....	48
<b>6.</b>	<b>Sistema de Aquisição e tratamento de dados.....</b>	<b>49</b>
6.1.	<i>LabVIEW</i> .....	49
	Metodologia de Programação .....	49
6.2.	Sistema de Aquisição e tratamento de dados .....	49
6.2.1.	Aquisição de dados .....	49
6.2.2.	Tratamento de dados .....	51
<b>7.</b>	<b>Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>53</b>
7.1.	Estudo da Evaporação .....	53
7.2.	Calibração de material volumétrico .....	54
7.2.1.	Termos específicos - Definições gerais [30].....	54
7.2.2.	Procedimento experimental .....	54
	7.2.2-1 Balão volumétrico – 50 mL [30] .....	55
	7.2.2-2 Proveta – 25 mL [30].....	56
	7.2.2-3 Pipeta graduada de escoamento total – 10 mL [30].....	56
	7.2.2-4 Picnómetro – 100 mL [30].....	57
	7.2.2-5 Bureta Digital – 50 mL [32] .....	58
	7.2.2-6 Seringa – 5mL [32].....	59
7.3.	Calibração de doseadores de fluidos .....	60
7.3.1.	Procedimento experimental .....	60
	7.3.1-1 <i>Infusomat®Space</i> .....	61
	7.3.1-2 <i>Perfusor® Compact S</i> .....	62
	7.3.1-2 <i>Perfusor Compact</i> .....	62
	7.3.1-3 <i>P2000 Syringe Pump</i> .....	63
7.4.	Padrão para medição de micro caudais .....	64
7.4.1.	Técnicas gerais.....	64
7.4.2.	Processo de desarejamento .....	64

7.4.3.	Procedimento experimental .....	65
7.4.4.	Ensaaios realizados .....	65
<b>8.</b>	<b>Análise de Resultados .....</b>	<b>67</b>
8.1.	Estudo da evaporação .....	67
8.2.	Calibração de material volumétrico .....	70
8.3.	Calibração de doseadores de fluídos .....	71
8.3.1.	<i>Infusomat Space</i> .....	71
8.3.2.	<i>Perfusor Compact S – 1</i> .....	73
8.3.3.	<i>Perfusor Compact S – 2</i> .....	74
8.3.4.	<i>Perfusor Compact</i> .....	75
8.3.5.	<i>P2000 Syringe Pump</i> .....	76
	Avaliação da queda da gota .....	78
8.4.	Procedimento padrão de calibração de doseadores de fluidos .....	80
8.5.	Padrão para medição de micro caudais .....	83
8.5.1.	Sistema Padrão .....	88
8.5.1-1	Tubo acima da superfície do fluido .....	88
8.5.2-2	Tubo mergulhado .....	90
<b>9.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>97</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>101</b>
	<b>Anexo A – Termos e definições .....</b>	<b>103</b>
	<b>Anexo B – Modelação em Solidworks .....</b>	<b>105</b>
	<b>Anexo C – Formulas de cálculo da massa volúmica da água e do ar .....</b>	<b>109</b>
	<b>Anexo D – Folha de cálculo do erro e das incertezas: exemplo para Pipeta graduada .....</b>	<b>111</b>
	<b>Anexo E – Recolha de dados do estudo da evaporação .....</b>	<b>113</b>
	<b>Anexo F – Registo de dados dos Ensaaios de medição de caudal .....</b>	<b>121</b>



## ÍNDICE FIGURAS

Figura 2.1 - Subsistemas do SPQ [4] .....	5
Figura 2.2 - Cadeia de rastreabilidade [5] .....	7
Figura 2.3 - Laboratório de Pequenos Volumes [7] .....	9
Figura 2.4 - Laboratório de Médios e Grandes Volumes [7] .....	10
Figura 3.1 - Distribuição Normal .....	16
Figura 3.2 - Distribuição Retangular .....	16
Figura 3.3 - Distribuição Triangular .....	17
Figura 3.4 - Procedimento de avaliação da incerteza de medição segundo a metodologia GUM [13] .....	19
Figura 4.1 - Esboço inicial da montagem .....	30
Figura 4.2 – Seringa infusora <i>Nexus 3000</i> .....	31
Figura 4.3 – a) Válvula distribuição 4 vias; b) <i>Intellect II valve driver</i> [21] .....	32
Figura 4.4 - Válvula de distribuição de 4 vias [22] .....	32
Figura 4.5- <i>Evaporation trap</i> [23]: a) tampa; b) espaçamento entre parede exterior e interior ..	33
Figura 4.6 - Montagem final .....	35
Figura 4.7 - Colocação dos elementos vedantes e protectores no tubo. a) vedante cónico dianteiro; b) vedante; c) elemento de ligação à seringa: porca fêmea .....	35
Figura 4.8 - Vista interior do elemento de ligação roscado e dos vedantes .....	35
Figura 4.9 - Conexão do tubo com a seringa .....	36
Figura 4.10 - Aperto do a) tampão e b) uniões redutoras na válvula .....	36
Figura 6.1 - Painel Frontal - separador "Parâmetros" .....	50
Figura 6.2 - Painel frontal do programa - separador "LEITURAS" .....	51
Figura 6.3 - Painel Frontal do programa - separador Cálculos .....	52
Figura 7.1 - Balão volumétrico [31] .....	55
Figura 7.2 - Proveta [31] .....	56
Figura 7.3 - Pipeta graduada de escoamento total [31] .....	56
Figura 7.4 - Picnómetro aço inoxidável [31] .....	57
Figura 7.5 - Bureta Digital [31] .....	58
Figura 7.6 – Seringa .....	59
Figura 7.7 - Exemplo da montagem experimental .....	60
Figura 7.8 - Infusomat Space .....	61
Figura 7.9 - <i>Perfusor Compact S</i> .....	62
Figura 7.10 - <i>Perfusor Compact</i> .....	62
Figura 7.11 - <i>P2000 Syringe Pump</i> .....	63

Figura 7.12 - Montagem experimental.....	66
Figura 7.13 - Montagem final .....	66
Figura 8.1 - Montagem experimental para calibração de doseadores de fluidos, adaptado [37] .....	80
Figura 8.2 - Esquema do copo de recolha com o tubo mergulhado .....	90
Figura A.1 - Primeiro esboço do sistema padrão .....	105
Figura A.2 - Segundo esboço do sistema padrão .....	105
Figura A.3 - Sistema padrão (vista de frente).....	106
Figura A.4 - Vista de topo do sistema padrão .....	106
Figura A.5 - Gerador de fluxo padrão .....	106
Figura A.6 - Válvula e os recipientes de fluido.....	107
Figura A.7 - <i>Evaporation Trap</i> .....	107
Figura D.1 - Continuação da folha de cálculo em excel. ....	112

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Relação graus de liberdade e fator de expansão, adaptado [12].....	18
Tabela 4.1 - Taxa de absorção dos polímeros, adaptado [17] .....	27
Tabela 4.2 - Composição química do material [20] .....	31
Tabela 4.3 - Especificações técnicas da balança, adaptado [24] .....	34
Tabela 5.1 - Componentes de incerteza (adaptado [27]).....	40
Tabela 5.2 - Componentes de Incerteza relativamente ao cálculo do caudal .....	45
Tabela 7.1 - Características do balão volumétrico .....	55
Tabela 7.2 - Características da Proveta .....	56
Tabela 7.3 – Características da pipeta graduada .....	56
Tabela 7.4 – Características do Picnómetro .....	57
Tabela 7.5 – Características da Bureta Digital .....	58
Tabela 7.6 – Características da Seringa.....	59
Tabela 7.7 - Características <i>Infusomat</i> .....	61
Tabela 7.8 - Característica do <i>Perfusor Compact S</i> .....	62
Tabela 7.9 - Característica <i>Perfusor Compact</i> [35].....	62
Tabela 7.10 - Especificações <i>P2000 Syringe Pump</i> [36] .....	63
Tabela 8.1 - Resultados do estudo da evaporação para o copo 1 .....	68
Tabela 8.2 - Calibração do material volumétrico .....	70
Tabela 8.3 - Resultados <i>Infusomat Space</i> .....	71
Tabela 8.4 - Resultados <i>Perfusor Compact S</i> -2 com as seringas de 50 mL .....	74
Tabela 8.5 - Resultados <i>Perfusor Compact</i> com as seringas de 50 mL.....	75
Tabela 8.6 - Resultados da <i>P2000 Syringe Pump</i> com a seringa de 20 mL .....	76
Tabela 8.7 - Resultados dos ensaios com a ponta mergulhada .....	80
Tabela 8.8 – Resultados dos ensaios experimentais com a Nexus 3000 usando tubagem de plástico .....	83
Tabela 8.9 - Resultados dos ensaios experimentais com a Nexus 3000 usando tubo de aço inox .....	85
Tabela 8.10 - Resultados dos ensaios de validação do padrão .....	88
Tabela 8.11 - Comparação do erro obtido com o erro corrigido à evaporação (seringa 5 mL) ..	89
Tabela 8.12 - Comparação do erro obtido com o erro corrigido à evaporação (seringa 20 mL)	90
Tabela 8.13 - Resultados dos ensaios de validação do sistema padrão com o tubo mergulhado	91
Tabela E.1 - Resultados do estudo da evaporação para o copo 2.....	113
Tabela E.2 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 5000 µL.....	115
Tabela E.3 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 1000 µL.....	115

Tabela E.4 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 500 µL.....	116
Tabela E.5 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 100 µL.....	116
Tabela E.6 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 10 µL.....	117
Tabela E.7 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 5000 µL.....	117
Tabela E.8 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 1000 µL.....	118
Tabela E.9 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 500 µL.....	118
Tabela E.10 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 100 µL.....	119
Tabela E.11 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 10 µL.....	119
Tabela F.1 - Resultados <i>Infusomat Space</i> , V = 1 mL.....	121
Tabela F.2 - Resultados <i>Infusomat Space</i> , V = 2 mL.....	121
Tabela F.3 - Resultados <i>Infusomat Space</i> , V = 5 mL.....	121
Tabela F.4 - Resultados <i>Perfusor Space S-1</i> ; Seringa 50 mL normal .....	122
Tabela F.5 - Resultados <i>Perfusor Space</i> ; Seringa 50 mL opaca .....	122
Tabela F.6 - Resultados <i>Perfusor Space</i> ; Seringa 5 mL.....	122
Tabela F.7 - Resultados <i>Perfusor Space</i> ; Seringa 5 mL .....	122
Tabela F.8 - Resultados <i>Perfusor Space S-2</i> ; Seringa 50 mL normal .....	123
Tabela F.9 - Resultados <i>Perfusor Space S-2</i> ; Seringa 50 mL opaca .....	123
Tabela F.10 - Resultados <i>Perfusor Space S</i> ; Seringa 50 mL normal .....	123
Tabela F.11 - Resultados <i>Perfusor Space S</i> ; Seringa 50 mL opaca .....	123
Tabela F.12 - Resultados <i>P2000 Ivac</i> ; Seringa 20 mL.....	124
Tabela F.13 - Resultados <i>P2000 Ivac</i> ; Seringa 50 mL normal.....	124
Tabela F.14 - Resultados <i>P2000 Ivac</i> ; Seringa 50 mL opaca.....	124

## ACRÓNIMOS E SIGLAS

BIPM - *Bureau International des Poids et Mesures*

BPL – Boas Práticas de Laboratório

CMC – Capacidade de Medição e Calibração

EN – *European Standards*

EURAMET - *European Association of National Metrology Institutes*

IPAC – Instituto Português de Acreditação

IPQ – Instituto Português da Qualidade

ISO – *International Organization for Standardization*

LabVIEW - *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*

LCM – Laboratório Central de Metrologia

LVO – Laboratório de Volume

SPQ – Sistema Português de Qualidade

NP – Normas Portuguesas

ONA – Organismo Nacional de Acreditação

ONS – Organização de Normalização Sectorial

OVM – Organismo de Verificação Metrológica

UMCA – Unidade de Metrologia Científica e Aplicada

UML – Unidade de Metrologia Legal



## SIMBOLOGIA

$a$	Valor da incerteza apresentada
$c_i$	Coeficiente de sensibilidade
$\varepsilon$	Erro
$h_r$	Humidade relativa
$I_E$	Resultado da pesagem com recipiente vazio
$I_L$	Resultado da pesagem com recipiente cheio de líquido de calibração
$k$	Fator de expansão
$m$	Quantidade de massa de fluido
$n$	Número de observações
$q$	Valor obtido
$\bar{q}$	Valor médio
$Q_m$	Caudal mássico
$Q_v$	Caudal volumétrico $V_0$ Volume à temperatura de referência $t_0$
$R$	Resolução da balança
$s$	Desvio padrão
$T$	Temperatura do líquido utilizado na calibração
$t$	Tempo
$U$	Incerteza de medição expandida
$u$	Incerteza
$u_i$	Incerteza Padrão
$u(bal)$	Incerteza associada à balança
$u(m)$	Incerteza associada à massa
$u_{term}$	Incerteza do termómetro descrita no certificado de calibração
$\nu_{ef}$	Graus de liberdade efetivos
$VM$	Valor medido
$V_{max}$	Volume máximo obtido em $n$ medições

$V_{min}$	Volume mínimo obtido em n medições
$VR$	Valor Real
$X_i$	Grandeza de entrada
$Y$	Grandeza de saída
$\gamma$	Coefficiente de expansão térmico do material
$\rho_A$	Massa volúmica do ar
$\rho_B$	Massa volúmica de referência das massas da balança
$\rho_w$	Massa volúmica do líquido de calibração à temperatura de calibração $t$
$\delta V_{evap}$	Incerteza associada à evaporação
$\delta V_{men}$	Incerteza associada ao menisco
$\delta V_{rep}$	Incerteza associada à repetibilidade
$\Delta T$	Gradiente térmico
$\Delta VE$	Variação da evaporação



## 1. INTRODUÇÃO

Um sistema de doseamento de medicamentos é tão importante como o fármaco que está a ser doseado. Um erro de dosagem do equipamento, que se traduz num erro da quantidade da substância química administrada, tem um efeito negativo, i.e., um tratamento menos eficiente do paciente seja por falta ou excesso de medicamento. A monitorização dos sinais vitais dos pacientes pode indicar uma sobredosagem ou uma dosagem reduzida, casos em que o fluxo do medicamento pode ser ajustado; no entanto, em caso de mudança inesperada dos sinais vitais, convém ter confiança na fiabilidade do aparelho, de modo a adequar o fluxo às necessidades do paciente sem ocorrência de problemas.

Existem alguns dispositivos de doseamento de medicamentos, portáteis e autónomos, em que apenas se define o fluxo e a quantidade de doseamento com base nas características e especificações do equipamento. A dosagem de medicamento clássica está associada a um fluxo de doseamento igual ou inferior a 1 ml/min, sendo que neste campo a calibração clássica, cumprindo as normas e procedimentos laboratoriais existentes [1], através de uma balança de alta precisão, pode obter resultados satisfatórios com uma incerteza na ordem dos 5%. Contudo, os equipamentos mais recentes já funcionam com caudais muito mais baixos, devido ao teor de concentração mais elevado dos novos medicamentos desenvolvidos. Isto traz novos problemas para o cálculo da incerteza de calibração, que aumenta bastante, uma vez que os métodos existentes não são os mais adequados para a medição destes caudais. Este erro pode atingir os 20%, o que se traduz num potencial perigo na dosagem de medicamentos terapêuticos [1].

Para minimizar os efeitos desta situação, muitas vezes dilui-se o medicamento, podendo assim aumentar-se o caudal debitado; porém, existem situações em que isto não é possível, como por exemplo no caso das dosagens de medicamentos a bebés recém-nascidos ou que nascem prematuros, ou em medicamentos onde a densidade e a viscosidade são importantes, ou mesmo para os equipamentos portáteis que têm reservatórios pequenos, especialmente adaptados para medicamentos muito concentrados, de maneira a maximizar a durabilidade do tratamento.

Dentro deste campo da medicina existem ainda dispositivos para, por exemplo, o controlo da dor, que funcionam muitas vezes com a configuração de *bolus* – uma certa quantidade de medicação pré-definida administrada rapidamente –, que torna a taxa instável e difícil de controlar e medir.

Sendo a Metrologia imprescindível para avaliar a conformidade de produtos e de processos, de forma a transmitir segurança ao consumidor, foi decidido desenvolver um padrão

primário de micro caudal que garantisse a rastreabilidade de vários instrumentos de medição e o controlo de fluxo de equipamentos utilizados numa área tão importante para uma sociedade como a área da saúde, nomeadamente na calibração de sistemas de doseamento de medicamentos para recém-nascidos.

## **1.1. Génese da Tese**

### **Projeto**

O Instituto Português da Qualidade – IPQ – está a participar num projeto internacional e interlaboratorial, composto por vários Institutos da Europa, que cooperam entre si com o objetivo comum de oferecer/desenvolver serviços rastreáveis para sistemas de doseamento de medicamentos com caudais baixos e serviços de calibração de equipamentos na área de micro caudais. Este projeto tem a duração de 3 anos e tem o objetivo de, em 2015, ter em funcionamento sistemas e padrões de calibração para caudais de 10 nl/min, o que é um valor muito inferior ao que existe atualmente na Europa, que é 1 µl/min.

O projeto [1] está dividido em três partes:

1. Desenvolvimento de padrões primários metrológicos
2. Caracterização e testes de desempenho de caudalímetros
3. Caracterização e testes de desempenho de dispositivos de dosagem de medicamentos

O principal objetivo do trabalho apresentado na presente dissertação é apoiar o Laboratório de Volume – LVO – no desenvolvimento do seu padrão primário, ou seja à primeira etapa do projeto internacional descrito anteriormente.

## **1.2. Objetivos do trabalho**

Depois de concluída uma primeira fase de formação em metrologia e em avaliação de incertezas, o desenvolvimento do projeto centrou-se na medição de caudais de fluidos.

A área de micro caudal de fluidos é uma área em estudo e desenvolvimento, que tem tido muita ênfase nas últimas décadas. Esta área tem utilidade em vários setores, como por exemplo a micro tecnologia, a química, engenharia biomédica e medicina, [2].

Na medicina são usadas bombas volumétricas e seringas infusoras para administração de fármacos, sendo que para bebés essa dosagem tem de ser feita com um caudal muito pequeno. Geralmente estes dispositivos hospitalares têm manutenção e revisão anual, ou conforme necessário, em que é verificado o bom funcionamento do equipamento por entidades competentes ou por manutenção interna; contudo, devido à inexistência de métodos e de tecnologia esses equipamentos não são calibrados. A calibração pressupõe a determinação dos erros de medição e das incertezas associadas às medições, de forma a avaliar a fiabilidade/rigor tanto do valor medido como do equipamento.

Um dos objetivos do trabalho foi avaliar e calibrar dispositivos hospitalares com micro caudais de doseamento. Foi realizada uma comparação entre o erro obtido e o erro esperado/estimado do dispositivo (fornecedor).

A maioria das calibrações realizadas no laboratório de pequenos volumes do IPQ são medições estáticas de volume, utilizando o método gravimétrico, em que as incertezas associadas ao método já estão estudadas e normalizadas. Um dos desafios do trabalho apresentado na dissertação foi, através da medição de caudal de fluidos, a avaliação dos parâmetros deste tipo de ensaio, sendo que esta terá de ser uma medição dinâmica e não estática.

O segundo e principal objetivo do estudo foi a conceção e o desenvolvimento do Padrão primário de micro caudal no LVO de 10 ml/min até 100 nl/min.

Depois de implementado o Sistema Padrão no Laboratório de Volumes realizou-se a validação do processo e a análise/identificação das componentes da incerteza que influenciam este tipo de medições, de forma a se efetuar o cálculo das respetivas incertezas.

Durante o projeto foram ainda estudados fatores como a evaporação, a queda da gota, a flexibilidade do tubo e o método de aquisição de dados, de forma a avaliar a sua influência no erro de medição e no cálculo das incertezas associadas.

### 1.3. Estrutura da Dissertação

A Dissertação foi dividida em 9 capítulos:

A Introdução, em que o tema e o projeto do trabalho são apresentados.

O Enquadramento, segundo capítulo, explica as estruturas da qualidade em Portugal, o que é a Metrologia, dando também um enquadramento dos métodos, termos e definições aplicados no projeto.

Incertezas, terceiro capítulo, descreve o processo de avaliação e determinação do erro e das incertezas, apresentando o método baseado no GUM.

O quarto capítulo, designado por Conceção e desenvolvimento de um padrão gravimétrico de medição de micro caudal, descreve o estado de arte atual deste tipo de tecnologia e os parâmetros necessários a considerar na escolha dos equipamentos, as soluções escolhidas e respetiva montagem do Padrão.

No quinto capítulo, Cálculo de incertezas, são identificados os vários componentes da incerteza e determinadas as fórmulas das incertezas tanto para o método gravimétrico como para o Padrão de medição de caudais.

No Sistema de Aquisição e tratamento de dados é descrito e explicado o funcionamento do programa de aquisição automática de dados.

Nos Métodos experimentais, sétimo capítulo, são descritos os procedimentos experimentais e de calibração utilizados. Neste capítulo também são explicados os vários ensaios realizados ao longo do projeto.

No oitavo capítulo, Análise de resultados, são apresentados e comentados os resultados obtidos nos vários ensaios e estudos realizados.

Na Conclusão, nono capítulo, são apresentadas breves conclusões do estudo realizado, focando os pontos mais importantes do trabalho.

## 2. ENQUADRAMENTO

### 2.1. Estruturas da Qualidade

O Instituto Português da Qualidade – IPQ – é um instituto público, integrado na administração indireta do Estado, sob gerência e tutela do Ministério da Economia e Inovação com autonomia administrativa e financeira, regido pelo Decreto-Lei n.º 71/2012, de 21 de março e pela Portaria n.º 540/2007, de 30 de abril [3] que aprovam respetivamente a sua orgânica e estatutos. O IPQ gere e coordena o Sistema Português da Qualidade – SPQ – e outros sistemas de qualificação regulamentar que lhe foram conferidos por lei, bem como o desenvolvimento das atividades inerentes às suas funções de Instituição Nacional de Metrologia e de Organismo Nacional de Normalização. Incorporam no SPQ várias entidades e organizações como a ONS, OVM, Organismo Nacional de Acreditação, os Laboratórios Acreditados, entre outros [4].

Este conjunto integrado de instituições e organizações interrelacionadas e interatuantes através do seguimento de princípios, regras e procedimentos concordes internacionalmente, associa esforços para a dinamização da qualidade em Portugal, assegurando a coordenação dos 3 subsistemas, como mostra a figura 2.1 – Normalização, Qualificação e Metrologia – com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral [4].



**Figura 2.1 - Subsistemas do SPQ [4]**

A Normalização tem como principal função elaborar, difundir, aplicar e gerir normas e outros documentos de carácter normativo a nível nacional, europeu e internacional sendo o IPQ o organismo nacional para a normalização. Através da Normalização facilita-se a competitividade das organizações e assim as trocas comerciais, a cooperação tecnológica e a livre circulação de produtos e serviços.

Existem três tipos de normas, conforme a abrangência do organismo de Normalização responsável, podendo ser classificadas como:

- Normas Internacionais – ISO;
- Normas Europeias – EN;
- Normas Portuguesas – NP.

O subsistema da Qualificação engloba as funções de acreditação, certificação, entre outras, de identificação, de competências e da apreciação de conformidade. Dentro da qualificação existem: Laboratórios de ensaio e de calibração (norma NP EN ISO/IEC 29-03-2010); Organismos de certificação; Verificadores Ambientais; Organismos de inspeção sectorial e de veículos; BPL [4].

A acreditação consiste no procedimento através do qual se reconhece formalmente que uma entidade tem aptidões técnicas-tecnológicas para a concretização de atividades específicas, de acordo com normas internacionais ou nacionais, com base nas diretrizes emitidas pelas estruturas internacionais de acreditação. Organismo Nacional de Acreditação – ONA – é o Instituto Português de Acreditação – IPAC [4].

A acreditação aumenta a confiança e a credibilidade dos utilizadores nos serviços prestados e contribui para o desenvolvimento e o aumento do desempenho económico do país através das infraestruturas tecnológicas criadas por este processo.

O subsistema da Metrologia é, dentro do SPQ, o que garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, de forma a certificar a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, concretizando o objetivo constitucional da soberania no domínio dos padrões de medida e do controlo dos instrumentos de medição. O IPQ tem a responsabilidade, a nível nacional, através do Laboratório Central de Metrologia – LCM –, de realizar e manter os padrões nacionais das unidades de medida da sua responsabilidade, bem como promover e coordenar a realização dos padrões nacionais descentralizados, e assegurar a sua rastreabilidade ao sistema internacional (SI) de unidades [4].

## **2.2. Metrologia**

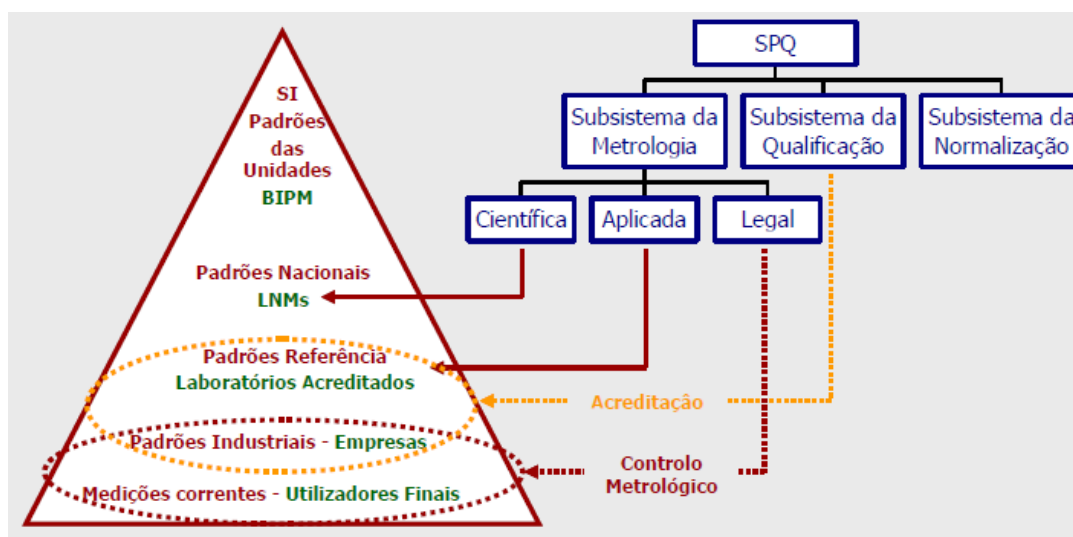
Desde a civilização egípcia que existem padrões e medidas uniformizadas para o comércio, construções, entre outras atividades que exigissem um maior rigor, precisão e normalização de processo. Com o desenvolvimento tecnológico, científico e económico, também a metrologia teve desenvolvimentos a nível da globalização e normalização de processos e medições.

A Metrologia tornou-se numa atividade essencial e indispensável nas sociedades modernas, desde a política até à ciência, e que podemos encontrar associada a tarefas do nosso dia a dia, desde a balança que é usada para pesar no supermercado, ao controlo de velocidade nas estradas e aos contadores de água e gás que estão instalados nas casas, sendo algo que afeta, a nível micro, o bem-estar, o bom humor e a economia doméstica de uma pessoa.

Como já foi referido, a metrologia tem três objetivos principais:

1. A definição das unidades de medida internacionalmente aceites;
2. A realização das unidades, por métodos científicos;
3. O estabelecimento de cadeias de rastreabilidade, documentando a exatidão de uma medição.

Na União Europeia a Metrologia, como se mostra na figura 2.2, é composta por três categorias, com diferentes níveis de complexidade e de exatidão: Metrologia Científica, Metrologia Industrial e Metrologia Legal.



**Figura 2.2 - Cadeia de rastreabilidade [5]**

Metrologia Científica: tem como objetivo a organização e o desenvolvimento de padrões de medição e a sua manutenção (ao nível mais elevado) [6].

Metrologia Industrial: tem como objetivo assegurar o funcionamento adequado dos instrumentos de medição utilizados na indústria, bem como nos processos de produção e ensaio [6].

Metrologia Legal: está relacionada com a exatidão das medições quando estas têm influência na transparência das transações comerciais, saúde e segurança [6].

A Metrologia Fundamental pode ser definida como a metrologia científica completada pelas partes da metrologia legal e industrial que requerem competência científica. Esta designação não tem carácter internacional, mas traduz o nível mais elevado de exatidão dentro de um certo domínio [6].

### **2.3. Laboratório Central de Metrologia**

A gestão e coordenação da estrutura da Metrologia em Portugal é realizada pela Unidade de Metrologia Científica e Aplicada – UMCA – e Unidade de Metrologia Legal – UML – inseridas no Laboratório Central de Metrologia – LCM – do IPQ. O LCM tem como principais objetivos:

- Coordenar, desenvolver e manter os Padrões Nacionais de Medida; conservando os que estão na sua posse, garantindo a sua rastreabilidade internacional;
- Organizar a cadeia hierarquizada dos padrões de referência das entidades integradas no Subsistema da Metrologia;
- Participar nas organizações internacionais de metrologia fundamental, aplicada e industrial;
- Participar em ensaios internacionais de comparação interlaboratorial;
- Implementar com o Serviço de Acreditação os ensaios nacionais de comparação dos padrões de referência dos laboratórios metrológicos acreditados;
- Apoiar tecnicamente as operações de controlo metrológico efetuadas pelo Serviço de Metrologia Legal;
- Promover a articulação com as universidades e centros de saber nacionais e internacionais para o desenvolvimento da Metrologia nacional no contexto europeu.

Os domínios de atividade do LCM são [6]:

- Comprimento e Ângulo;
- Fotometria, Radiometria e radiofrequências;
- Quantidade de Matéria, Eletroquímica e Gases de Referência;
- Massa, Força e Pressão;
- Propriedades de líquidos;
- Temperatura e Humidade;
- Tempo e Frequência;
- Volume;
- Eletricidade e Acústica.



## 2.4. Laboratório de Volume

O Laboratório de Volume – LVO – do IPQ é reconhecido como o topo da cadeia da rastreabilidade em Portugal na área do volume. Este laboratório desenvolve, em parceria com as universidades, vários trabalhos de validação e melhoramento dos métodos/padrões de calibração; presta serviço nas áreas de volume, obtém rastreabilidade do LCM, dos padrões nacionais de massa e temperatura, e coordena comparações nacionais em colaboração com o IPAC, participando regularmente nas comparações da EURAMET. Tem ainda CMC's publicadas na base de dados do BIPM.

O LVO realiza calibrações em pequenos, médios e grandes volumes. Os laboratórios do volume estão relacionados muitas vezes com a Metrologia legal nas áreas da indústria química, transformadora, analítica e farmacêutica.

No Laboratório de pequenos volumes, mostrado na figura 2.3, efetuam-se calibrações de pipetas e micropipetas, buretas, balões volumétricos, provetas, picnómetros e seringas de 1  $\mu$ L até 10 L.



**Figura 2.3 - Laboratório de Pequenos Volumes [7]**

No Laboratório de Médios e Grandes Volumes, figura 2.4, calibram-se recipientes graduados e volumétricos até 5000 L.



**Figura 2.4 - Laboratório de Médios e Grandes Volumes [7]**

Os dois métodos usados nas calibrações realizadas no LVO são essencialmente o método gravimétrico e o volumétrico sendo que o método gravimétrico apresenta uma menor incerteza, maior exatidão e não tem necessidade de estruturas específicas; em contrapartida, o método volumétrico é mais expedito e fácil de efetuar.

**Nota:** Em anexo, Anexo A, encontram-se alguns termos e definições de cariz metrológico retirados do VIM [8] e outras mais específicas relativamente à dinâmica de fluidos.

## 2.5. Método Gravimétrico

A correta e fiável determinação do volume é importante em variadas operações industriais e laboratoriais, sendo que os instrumentos volumétricos, ou dependentes do volume, são muito utilizados em áreas como a química, biologia, saúde e farmácia. De maneira a reduzir e identificar possíveis erros é necessário calibrar estes instrumentos de forma correta e com os métodos apropriados. É também necessário calcular e estudar a progressão de erros da mensuranda para se obter a incerteza do resultado final.

Para esse efeito existem processos normalizados e já estudados, sendo que as medições e cálculos efetuados neste trabalho se realizaram usando o método gravimétrico por ser considerado o “método primário” de pesagem e o melhor para medições de volumes.

A gravimetria é a determinação da massa de líquido escoado ou contido no recipiente a calibrar, na qual se realizam duas pesagens uma com o recipiente cheio e outra com o recipiente vazio [9]. Essa massa é posteriormente convertida em volume através de fórmulas adequadas descritas na literatura, à temperatura de referência de 20 °C [9]. A equação recomendada, Eq.2.1, para esse efeito é descrita na norma NP EN ISO 4787 [9].

Embora não existam normas sobre as condições específicas para aplicação do método, é necessário que os instrumentos utilizados estejam calibrados e que o local da realização dos ensaios cumpra o requisito de ter uma temperatura ambiente estável – perto dos 20°C.

$$V_0 = (I_L - I_E) \times \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(T - T_0)] \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde

$V_0$  – volume à temperatura de referência  $t_0$ , em mL

$I_L$  – Resultado da pesagem com recipiente cheio com líquido de calibração, em g

$I_E$  – Resultado da pesagem com recipiente vazio, em g

$\rho_w$  – Massa volúmica do líquido de calibração, à temperatura de calibração  $t$ , em g/mL

$\rho_A$  – Massa volúmica do ar, em g/mL

$\rho_B$  – Massa volúmica de referência das massas da balança, em g/mL

$\gamma$  – Coeficiente de expansão térmico do material de que é feito o recipiente a calibrar, em °C<sup>-1</sup>

$T$  – Temperatura do líquido utilizado na calibração, em °C

## 2.6. Medição de Caudal

A medição fiável e rigorosa do caudal de fluidos é essencial e imprescindível para se realizarem transações comerciais de forma justa e rigorosa. De forma a garantir a fiabilidade das medições, estas devem ser efetuadas por entidades reconhecidas com base na legislação aplicável através dos procedimentos e padrões adequados.

### Métodos de medição

A medição de caudal pode ser efetuada pelo método estático ou dinâmico. O método estático é geralmente usado para calibração de contadores de fluidos e consiste na medição de um determinado volume a um caudal predefinido. O método dinâmico, usado na calibração de caudalímetros, consiste na determinação do volume ou massa por unidade de tempo.

O padrão desenvolvido tem como objectivo a calibração de caudalímetros, que são aparelhos dinâmicos, sendo necessário a calibração a duas dimensões: tempo e quantidade. Existem inúmeros tipos de caudalímetros que podem ser calibrados de diferentes métodos. No presente dissertação recorre-se ao método dinâmico de medição de caudal.

### Método dinâmico

Este método de medição é dividido em caudal mássico e caudal volumétrico. O caudal volumétrico é definido, como mostra a Eq. 2.1, pela quantidade de volume de um fluido que atravessa uma determinada área por unidade de tempo e o caudal mássico, Eq. 2.2, é a massa de fluido que atravessa uma determinada área por unidade de tempo.

$$Q_v = \frac{V_0}{t} \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$Q_m = \frac{m}{t} \quad \text{Eq. 2.2}$$

### 3. INCERTEZAS

Sempre que se efetua uma medição existe um erro associado ao valor medido; a medida, i.e., o valor correspondente a essa medição é uma aproximação ao valor real. Considera-se o erro como a diferença entre o valor real e o valor obtido. O valor medido deve então incluir a sua incerteza associada tal como as suas unidades correspondentes.

Em trabalhos experimentais é praticamente inevitável que ocorram erros, sendo assim também impossível obter uma medida que iguale o valor real. Estes erros podem depender da exactidão humana, dos instrumentos utilizados ou mesmo das condições experimentais e podem ser sistemáticos ou aleatórios. Os erros aleatórios são erros associados à dispersão das medidas em torno do valor real; são erros que não podem ser excluídos uma vez que não são controláveis, mas podem ser compensados através do tratamento dos dados. Erros sistemáticos são aqueles que afetam qualquer uma das medidas sempre no mesmo sentido, seja acima ou abaixo do valor real; por exemplo a má calibração de um aparelho de medição [10].

Considerando VR, o verdadeiro valor da grandeza ou o valor de referência e VM o valor medido, o erro  $\varepsilon$  é:

$$\varepsilon = VM - VR \quad \text{Eq.3.1}$$

#### 3.1. Incerteza de medição

A incerteza é o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mensuranda baseados na informação usada [8]. A incerteza é considerada como o grau de confiança associado à medição da mensuranda, i.e., quanto menor a incerteza mais credibilidade científica tem o valor medido.

Para obter avaliação e estimativa da incerteza de medição geralmente usa-se o procedimento descrito no **GUM** [11], e de acordo com os passos seguintes:

- Expressar em termos matemáticos a dependência da mensuranda Y em relação às grandezas de entrada  $x_i$
- Listar todas os componentes de incerteza
- Avaliar o tipo de incerteza (A ou B)
- Calcular a incerteza-padrão para cada componente da incerteza
- Calcular os respetivos coeficientes de sensibilidade
- Avaliar a necessidade de cálculo da covariâncias

- Calcular a incerteza combinada
- Calcular o fator de expansão  $k$
- Determinar a incerteza expandida

A mensuranda é a grandeza sujeitada à medição. Usualmente na calibração apenas se trabalha com uma mensuranda ou grandeza de saída  $Y$ , que depende de um determinado número de grandezas de entrada,  $X_i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) respeitando a relação:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad \text{Eq.3.2}$$

Todas as grandezas de entrada têm um valor de incerteza associada. Estas incertezas podem ser determinadas diretamente na medição, como avaliações baseadas na experiência e correções às indicações de instrumentos, ou procedem de origens externas à medição, como as grandezas associadas aos padrões de medição calibrados [12].

### 3.2. Avaliação da incerteza

A incerteza de medição associada às estimativas das grandezas de entrada, é avaliada de acordo com o método de avaliação “Tipo A” ou “Tipo B”:

- Tipo A: Avaliação através da análise estatística de séries de observações, e.g., desvio padrão experimental da média.
- Tipo B: Avaliação por métodos de análise não estatística de séries de observações, e.g., certificados de calibração.

#### 3.2.1. Avaliação de tipo A

A avaliação de Tipo A da incerteza padrão é feita através da análise da repetibilidade do processo nas mesmas condições de medição. Este elemento da incerteza,  $u(x_i)$  (Eq.3.3), é obtido pelo desvio padrão experimental da média,  $s(\bar{q})$ :

$$u(x_i) = s(\bar{q}) \quad \text{Eq.3.3}$$

em que  $x_i$  é a estimativa da grandeza de entrada  $X_i$

$$\text{e onde: } s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q)}{n} \quad \text{Eq.3.4}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \end{array} \right. \quad \text{Eq. 3.6}$$

Em que:

$s^2(q)$  – variância experimental da média

$s(q)$  – Desvio Padrão

$n$  – número de observações

### 3.2.2. Avaliação de Tipo B

A incerteza-padrão associada  $u(x_i)$  é avaliada por apreciação científica baseada em toda a informação disponível sobre a variabilidade possível de  $X_i$ . A esta categoria pertencem valores provenientes de [12]:

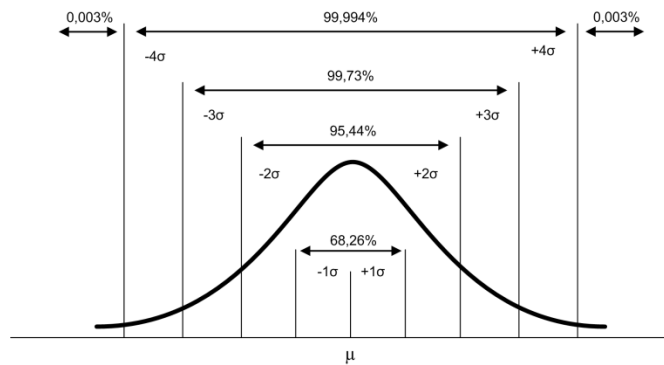
- Dados de medições prévias;
- Experiência de/ou conhecimento geral do comportamento da mensuranda da instrumentação, das propriedades de materiais e das técnicas de medição;
- Dados fornecidos em certificados de calibração e outros certificados;
- Especificações de fabricantes;
- Incertezas atribuídas a dados de referência obtidas em manuais ou outras publicações;

Para diferentes tipos de valores aplicam-se diferentes distribuições de probabilidades com por exemplo: Distribuição normal, Distribuição retangular, Distribuição triangular.

#### 3.2.2-1 Distribuição Normal

Quando a estimativa  $x_i$  é retirada de certificados de calibração, especificações de fabricantes ou de outras incertezas padrão, a incerteza é obtida através da divisão desse valor de incerteza pelo valor do factor de expansão,  $k$ . A incerteza-padrão é calculada pela equação 3.7:

$$u(x_i) = \frac{\text{incerteza}}{k} \quad \text{Eq.3.7}$$



**Figura 3.1 - Distribuição Normal**

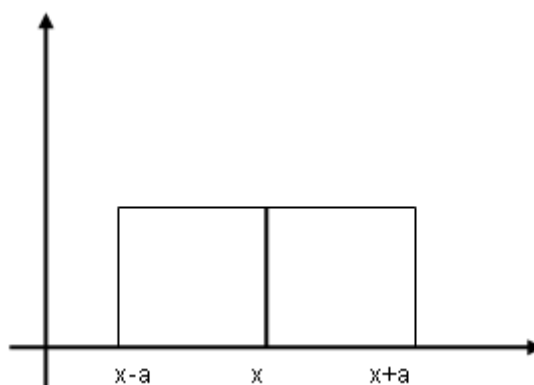
### 3.2.2-2 Distribuição Retangular

Este tipo de distribuição, figura 3.2, utiliza-se quando se tem conhecimento insuficiente e é possível estimar os valores dos limites superior e inferior  $a_+$  e  $a_-$  da grandeza  $X_i$ , sendo a incerteza-padrão obtida pela expressão:

$$u(x_i) = \frac{(a_+ - a_-)}{\sqrt{12}} \quad \text{Eq.3.8}$$

No caso de a diferença entre os valores limites seja 2, i.e., os valores são simétricos a equação 3.8 fica:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq.3.9}$$

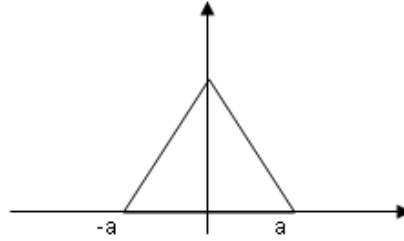


**Figura 3.2 - Distribuição Retangular**

### 3.2.2-3 Distribuição Triangular

Quando conhecido *a priori* que os valores centrais da grandeza são os mais prováveis que os valores limites, deverá ser usada uma distribuição triangular, figura 3.3 [12].





**Figura 3.3 - Distribuição Triangular**

Sendo então a incerteza-padrão definida por:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

### 3.3. Incerteza-Padrão da grandeza de saída (mensuranda)

Quando as grandezas de entrada não estão correlacionadas entre si, i.e., são independentes entre si, a incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída  $y$  obtém-se através da equação 3.11 [12]:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad \text{Eq. 3.11}$$

Sendo então a grandeza  $u_i(y)$  a contribuição para a incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de saída  $y$ :

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad \text{Eq. 3.12}$$

Onde  $x_i$  é a incerteza-padrão associada à estimativa da grandeza de entrada e  $c_i$  é o coeficiente de sensibilidade associado a  $x_i$ . O coeficiente de sensibilidade  $c_i$  descreve como a estimativa de grandeza de saída  $y$  é influenciada por cada uma das estimativas de entrada  $x_i$  [12].

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{Eq. 3.13}$$

No caso de as grandezas de entrada serem correlacionadas, deve-se ter em conta as covariâncias associadas, considerando-as como uma contribuição adicional para a incerteza. A lei de propagação de incerteza para estes casos é dada por:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i, x_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{1}{2} c_{ij}^2 + c_{ij} \right) u^2(x_i) u^2(x_j) \quad \text{Eq. 3.14}$$

### 3.4. Incerteza de medição Expandida

A incerteza de medição expandida  $U$ , é obtida mediante a multiplicação da incerteza-padrão da grandeza de saída,  $u(y)$ , por um fator de expansão  $k$  [12]:

$$U = k u_c(y) \quad \text{Eq. 3.15}$$

Para obter o fator de expansão adequado é necessário determinar os seus graus de liberdade efetivos, tendo em conta a fiabilidade da incerteza-padrão  $u_c(y)$ . Os graus de liberdade efetivos,  $\nu_{ef}$ , calculam-se através da fórmula de Welch-Satterhwaite (eq. 3.16):

$$\nu_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \text{Eq. 3.16}$$

Em que  $u_i(y)$  definido na eq. 3.16, são contribuições para a incerteza-padrão da estimativa de saída  $y$ , resultantes das incertezas-padrão das estimativas de entrada  $x_i$  [12].

Para uma dada incerteza-padrão dos valores de entrada  $u(\bar{q})$  obtida por uma avaliação de tipo A, o número de graus de liberdade efetivos é dado por  $\nu_i = n - 1$ . No caso de a avaliação ser de tipo B, torna-se mais difícil de estimar os graus de liberdade; contudo, se por exemplo, são definidos limites  $a$  e  $a_+$ , eles são habitualmente escolhidos, para que a probabilidade da grandeza em questão estar fora destes limites seja extremamente pequena, sendo então os graus de liberdade assumido como  $\nu_i \rightarrow \infty$  [12].

Através da tabela de valores, (tabela 3.1), baseada numa distribuição t-student obtém-se a relação do fator de expansão  $k$ , com os graus de liberdade,  $\nu_{ef}$ . Se  $\nu_{ef}$  calculado não for inteiro, o que geralmente acontece, deve truncar-se  $\nu_{ef}$  para o inteiro imediatamente inferior [12].

**Tabela 3.1 - Relação graus de liberdade e fator de expansão, adaptado [12]**

$\nu_{ef}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	$\infty$
$k$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

Nos certificados de calibração, o resultado completo da medição consiste na estimativa  $y$  da mensuranda e na incerteza expandida associada  $U$  expresso na forma  $y \pm U$  [12].

A figura 3.4 resume em esquema todo o procedimento segundo a metodologia GUM [12] para avaliar e calcular incertezas:

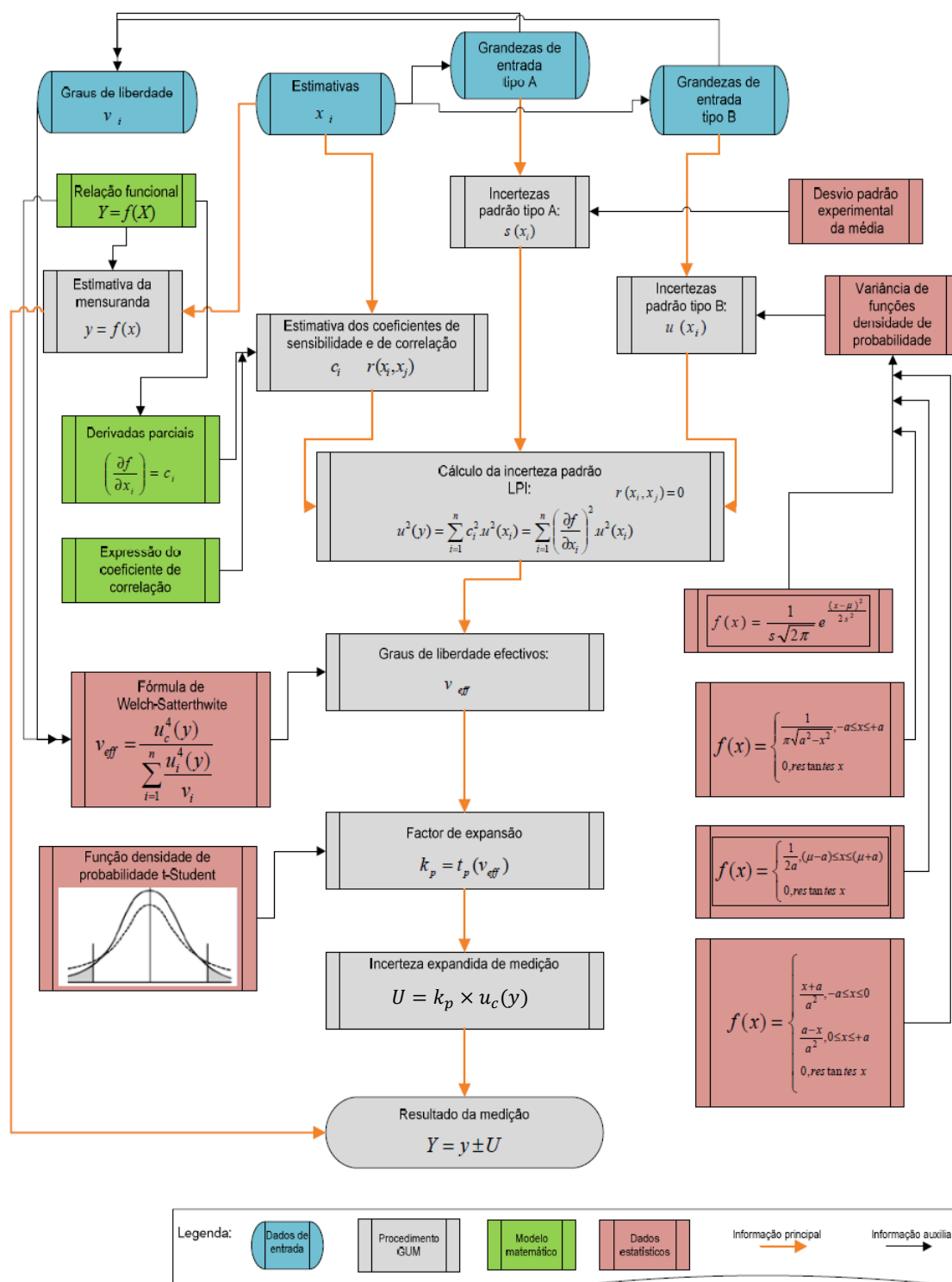


Figura 3.4 - Procedimento de avaliação da incerteza de medição segundo a metodologia GUM [13]



## 4. CONCEÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE UM PADRÃO GRAVIMÉTRICO PARA MEDIÇÃO DE MICRO CAUDAL

### 4.1. Definição e identificação da necessidade

Pretendia-se conceber, dimensionar, desenvolver, implementar e validar um padrão de calibração para micro caudais tendo como base o método gravimétrico.

Através da calibração gravimétrica consegue-se, usando o método dinâmico de medição, medir e verificar o caudal. Para tal são necessários três elementos principais: um gerador de fluxo/caudal, um dispositivo coletor e um sistema de medição e aquisição de dados.

A alteração da escala macro para micro no estudo na dinâmica de fluidos tem como consequência que as leis usadas para o estudo de fluidos, à escala macro, nem sempre são aplicáveis ao estudo de micro fluidos. Isto acontece porque o impacto de fenómenos físicos, como a capilaridade, influências térmicas e evaporação, tem uma influência maior na medição de micro caudais do que nos grandes caudais. Estes efeitos foram também considerados no desenvolver do projeto.

Com base nos estudos realizados recentemente, [14] [15] [16], foram identificados os seguintes parâmetros relacionados com o comportamento dos fluidos e com as componentes de incerteza associadas a este tipo de medição:

- Influências térmicas;
- Escoamento contínuo;
- *Dead Volume* – “volume morto”;
- Sistema de escoamento e recolha do fluido;
- Pulsação da máquina geradora de fluxo;
- Efeitos de evaporação;
- Efeitos de tensão superficial/gota e capilaridade;
- Efeitos sobre a balança (flutuabilidade, impactos);
- Contaminação e bolha de ar;
- Variações de pressão;
- Medição do tempo;
- Incertezas relacionadas com a balança.

## **4.2. Avaliação dos parâmetros de projeto**

Os parâmetros de projecto foram estudados e analisados de maneira a identificar as melhores soluções de projeto e tendo em vista o melhor funcionamento do Sistema Padrão a desenvolver. Para além do referido, foi necessário ter em conta o ponto de vista económico, de forma a tornar a solução funcional mas não dispendiosa.

### **4.2.1. Condições do Laboratório**

O Laboratório de Volume, onde se fez a montagem do sistema padrão de medição de micro caudais de fluido, tem um controlo das condições ambientais em relação à temperatura, pressão e humidade, tentando manter-se as condições experimentais constantes. Deste modo, a nível de condições laboratoriais, não se prevêem alterações de temperatura e pressão suficientes que afetem o processo, os dispositivos ou os materiais escolhidos para a implementação do Sistema Padrão.

### **4.2.2. Geração de fluxo**

Existem várias formas de geração de fluxo, entre elas: escoamento por acção da gravidade, i.e., queda livre através de diferença de altura entre o reservatório e o recipiente, por diferença de pressão, encontrando-se o reservatório do fluido pressurizado a uma pressão mais alta que o recipiente de recolha ou induzido por uma bomba/seringa infusora,

O fluxo gerado tem de ser estável e contínuo, de forma a obter-se um caudal o mais constante possível durante todo o processo experimental. De facto, quaisquer variações no fluxo podem aumentar o erro e a incerteza de todo o processo.

### **4.2.3. Influências térmicas, absorção e fugas**

Em micro caudais a variação de temperatura pode ter uma influência maior nas propriedades do fluido (volume e densidade) [14]. O desequilíbrio térmico pode ainda provocar a formação de bolhas de ar na tubagem [14], o que é de evitar. O coeficiente de expansão térmica de um material indica a capacidade de este se deformar devido a alterações de

temperatura. Estas alterações dimensionais do material em consequência da temperatura são indesejáveis, uma vez que alteram o volume e, consequentemente, o caudal em estudo.

Concomitantemente, a capacidade de absorção dos materiais utilizados na montagem do Sistema Padrão, a evitar, refere-se à capacidade dos materiais absorverem ou reterem partículas de fluido, factor que pode contribuir para a alteração do volume/caudal final.

De maneira a minimizar os efeitos referidos no fluido e consequentemente no funcionamento do Sistema Padrão, o material a escolher para a tubagem deve ser um material com pouca capacidade de absorção e com um coeficiente de expansão térmica baixo. Complementarmente, as ligações entre tubos e entre tubos e equipamentos deve ser feita de modo a evitar quaisquer fugas de fluido ou a contaminação do fluido com elementos externos.

#### **4.2.4. Evaporação**

A utilização do método gravimétrico requer a consideração da evaporação do fluido do copo de medição, sendo que esse efeito, a nível de micro caudais, pode ser bastante negativo, [14]. Para diminuição desse efeito, o projeto tem de englobar características de controlo e limitação da evaporação, que pode ser feito através do controlo de temperatura e humidade, encapsulação, etc.

#### **4.2.5. Efeitos de capilaridade ou tensão superficial**

Na escolha do posicionamento do tubo de escoamento há que ter em conta os efeitos de capilaridade, caso o tubo esteja mergulhado no recipiente, ou efeitos de tensão superficial gota/tubo, caso o tubo esteja acima da superfície livre do líquido.

Dependendo de um caudal debitado maior ou menor, qualquer um dos casos pode ter efeitos adversos na medição sendo, que mediante a escolha do processo a utilizar, esses efeitos têm de ser estudados e analisados de maneira a corrigir o valor registado pela balança.

#### **4.2.6. Contaminação e bolhas de ar**

A contaminação do fluido e a existência de bolhas de ar na tubagem são indesejáveis durante todo o processo, uma vez que em micro fluidos as forças de tensão superficial dominam sobre as forças de volume o que pode provocar a aderência das bolhas ao tubo [14]. Estas bolhas

de ar podem provocar perdas de carga e compressibilidade do volume [14], que reduz e influencia o caudal perturbando a medição gravimétrica.

O uso de água desarejada, dissolve o ar [14], e minimiza a formação de bolhas de ar durante o procedimento. Um sistema de purga antes do fluido chegar a balança/dispositivo em estudo também é útil de forma a retirar as bolhas de ar existentes ainda na tubagem antes da medição.

#### **4.2.7. Medição do tempo, Aquisição de dados**

A medição do tempo tem de ser exata e precisa de maneira a que a estimativa do caudal determinado pelo método gravimétrico seja rigorosa e com um erro mínimo. A solução de projeto tem de conseguir satisfazer este requisito.

A aquisição de dados deve ser uma aquisição em modo contínuo, em paralelo com a aquisição do tempo, de modo a ser possível obter a relação variação do caudal com a variação do tempo em “tempo real”.

#### **4.2.8. Balança**

A balança a utilizar tem de ter uma boa reprodutibilidade, repetibilidade e resolução adequada às medições pretendidas, i.e., na escala dos miligramas e uma diferença mínima entre o tempo real de escoamento (queda da gota) e de estabilização da balança.



### **4.3. Estado da arte – Breve descrição de estudos similares realizados internacionalmente**

Atualmente existem três estudos a decorrer relativamente ao desenvolvimento de Padrões de medição de micro caudal nos quais o presente trabalho se baseou.

#### **4.3.1. Estudo realizado pelo *Danish Technology Institute* [14]**

O estudo consiste na medição de caudal usando o método gravimétrico como base e geração do caudal através de seringas infusoras. Utilizam um desgaseificador de ultra-sons para desarejar a água a utilizar no sistema. O caudal gerado passa no dispositivo a calibrar, verificando o caudal registado no dispositivo com o obtido experimentalmente. As balanças utilizadas têm uma baixa taxa de estabilização de tempo com aquisição de valores a cada 50 ms (milissegundos) para medição de caudal contínuo. Um segundo temporizador é acionado e desligado juntamente com o registo de dados de maneira a ter rastreabilidade do tempo.

#### **4.3.2. Estudo realizado pela FHI (*Federatie Van Technologiebranches*) [15]**

O princípio de funcionamento é idêntico ao apresentado anteriormente. O fluido encontra-se num reservatório pressurizado e, antes de chegar às seringas infusoras usadas como geradores de fluxo, é filtrado de maneira a eliminar as impurezas e as possíveis bolhas de ar existentes na tubagem. As seringas escoam o fluido com o caudal pretendido para a balança. A contagem do tempo é feita e controlada através de computador.

#### **4.3.3. Estudo realizado pelo CETIAT (*Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques*) [16]**

Neste procedimento a montagem é mais complexa, embora o princípio de funcionamento seja semelhante ao dos dois estudos descritos anteriormente. A instalação do CETIAT tem um melhor controlo e também mais dispendioso de variáveis como: temperatura, impurezas e pressão do fluido. A geração de caudal é feita através de um tanque pressurizado com controlo de temperatura.

## **4.4. Princípios de soluções de projecto**

Neste capítulo são apresentadas as várias soluções analisadas antes da escolha das soluções finais. Para cada solução são apresentados os prós e contras.

### **4.4.1. Geração de caudal**

Na análise das alternativas para fazer a geração do fluxo de caudal pretendido, foram analisadas 3 soluções possíveis.

#### **4.4.1-1 Caudal por efeito de gravidade**

Esta é uma solução simples com custo reduzido, bastando que o reservatório de água esteja numa cota superior à do recipiente de receção do fluido. A desvantagem é que, com este método, não é possível controlar a velocidade do fluido uma vez que é influenciada pela quantidade de fluido existente no reservatório, uma vez que a velocidade do fluido imposta pelo efeito da gravidade é dependente da massa.

#### **4.4.1-2 Controlo por diferença de pressão**

Através do controlo da pressão é possível criar uma diferença de pressão entre o reservatório e o recipiente. Com essa diferença gera-se o caudal. Esta solução requer um controle da pressão rigoroso de maneira a manter a velocidade do fluido constante estando também dependente do volume de líquido existente no reservatório.

#### **4.4.1-3 Bomba volumétrica/Seringa infusora**

Esta é a solução mais dispendiosa do que as outras mas permite um controlo mais rigoroso da velocidade e das variações de velocidade do fluido sem depender da quantidade de fluido existente no reservatório.

### **4.4.2. Transporte do fluido (Tubagem)**

Numa primeira análise definiu-se que o tubo a usar deveria ter propriedades não absorventes e possuir um baixo valor de coeficiente de expansão térmica para evitar a alteração do volume e, consequentemente, do caudal escoado. O tubo deve ser pouco flexível, evitando curvas que provocam perdas de carga e, consequentemente, alteram o caudal de escoamento.

#### 4.4.2-1 Tubagem em *teflon*

Este tipo de tubo é flexível e pode ser transparente. A vantagem de ser transparente é que permite verificar se existem impurezas ou bolhas de ar no tubo, mas sendo flexível tem a desvantagem de ser difícil mantê-lo estável. O *teflon* tem ainda a desvantagem de ser um material absorvente e que pode desenvolver bactérias no seu interior, adaptado [14].

A maioria dos materiais polímeros absorve água, como se observa na tabela 3.2.

**Tabela 4.1 - Taxa de absorção dos polímeros, adaptado [17]**

	ABS	Nylon	Polipropileno	PVC	PEEK	Policarbonato	Acrílico
<b>Water Absorption 24 Hours (%)</b>	0,300	1,200	0,008	0,100	0,150	0,020	0,030

#### 4.4.2-2 Tubagem de vidro

Esta solução tem a vantagem ser transparente e permitir ver o escoamento no tubo, verificar a existência de impurezas e a formação de bolhas de ar durante o ensaio; é também um material que não é flexível. O coeficiente de expansão do vidro é cerca de  $6 \times 10^{-6} \text{ m }^{\circ}\text{C}^{-1}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  [14].

#### 4.4.2-3 Tubagem em aço inox

O aço inoxidável é um material não transparente, que não permite ver o escoamento, mas que possui um coeficiente de expansão térmico baixo, cerca de  $17 \times 10^{-6} \text{ m }^{\circ}\text{C}^{-1}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  e uma absorção de fluido praticamente nula [14].

### 4.4.3. Direcionamento de escoamentos (válvula)

De forma a direcionar o escoamento é necessária uma válvula de distribuição, que é uma solução prática, de fácil implementação e com pequena perda de carga. Das diversas soluções possíveis de controlo da válvula, apresentam-se três.

#### 4.4.3-1 Válvula manual

Esta solução é uma solução barata, de fácil instalação e manutenção, mas tem a desvantagem de se ter de considerar a influência do manuseamento de um utilizador..

#### 4.4.3-2 Válvula pneumática

Esta solução consiste no uso de ar comprimido para fazer o controlo da passagem do fluido. É uma solução mais dispendiosa do que a primeira alternativa enunciada, mas que traz mais automação ao processo e, conseqüentemente, tem menos influência direta do utilizador.

#### **4.4.3-3 Válvula eletrónica**

Este tipo de válvula, embora mais dispendiosa, permite o seu controlo através de computador, o que facilita o controlo do processo e a determinação do tempo de execução.

#### **4.4.4. Sistema de desarejamento da água**

O fluido utilizado nos ensaios de calibração no laboratório de pequenos volumes é água pura produzida no próprio laboratório através de um sistema de tratamento de água. Esta água tem um nível de impurezas baixo e de maneira a minimizar o efeito de formação bolhas de ar no tubo é necessário fazer uma desgaseificação do fluido. Existem duas possibilidades para eliminar bolhas de ar:

##### **4.4.4-1 Aquecimento e banho de ultra-sons**

Esta é uma solução não dispendiosa, uma vez que este tipo de procedimento é utilizado em outros laboratórios no IPQ. Desta forma, não é necessário fazer nenhum investimento em equipamento novo. O desarejamento é feito aquecendo a água e arrefecendo a uma temperatura constante, o suficiente para realizar uma separação de fases entre vapores condensados e vapores não condensáveis, adaptado [18]. O ultra-som é um processo que utiliza a energia de ondas sonoras para criar uma única vibração que causa uma variação de pressão no líquido o que gera cavitação expandido as bolhas de ar até que se desintegram, adaptado [19]. As desvantagens deste procedimento são que o aquecimento é feito antes da aplicação do banho de ultra-som e a água pode levar cerca de um dia para arrefecer até à temperatura ambiente.

##### **4.4.4-2 Banho de ultra-sons com aquecimento incorporado**

Esta solução onde o aquecimento está incorporado no banho de ultra-sons facilitava o processo de desgaseificação, embora seja mais dispendiosa do que a anterior, pois seria necessário comprar o respetivo equipamento.

#### **4.4.5. Controlo de evaporação**

Em todas as calibrações relacionadas com fluidos e volumes é necessário fazer um controlo da evaporação, pois este parâmetro pode influenciar significativamente o resultado final. Em relação a volumes e caudais tão pequenos, como os que se pretendem estudar, este controlo deve ser ainda mais rigoroso, uma vez que a taxa de evaporação é mais elevada do que

o normal, o que pode causar um grande desvio no resultado final e na respetiva incerteza. Existem várias possíveis soluções para minimizar a evaporação, tais como:

#### **4.4.5-1 Controle das condições ambientais do laboratório**

Esta é uma solução que implica alguns custos, uma vez que manter as condições de temperatura, humidade e pressão constantes no laboratório, onde há a presença constante de pessoas e equipamentos em funcionamento, implica ter um grande controlo sobre as mesmas e isso nem sempre é fácil. A monitorização das condições do laboratório de volume já é feita, mas não o seu controlo, pelo que, p.e., com a subida da temperatura exterior regista-se também uma subida da temperatura do laboratório, etc.

#### **4.4.5-2 Cobrir a amostra com um líquido menos denso**

Esta solução, já estudada no projeto descrito em [14], é uma solução simples que consiste em cobrir o recipiente de recolha com um fluido menos denso, que fique por cima do fluido de estudo. Essa cobertura permite atrasar o processo de evaporação da água, mas dificulta a limpeza e o manuseamento do recipiente de pesagem.

#### **4.4.5-3 *Evaporation Trap***

Esta é uma solução que consiste na saturação do ar envolvente do recipiente de recolha de fluido. Implica a colocação de uma cápsula de vidro, com um reservatório de água, em torno do recipiente de recolha do fluido. É uma solução que não traz custos adicionais ao projeto uma vez que o equipamento já existe no laboratório de volumes.

### **4.4.6. Balança**

No Laboratório de volumes existem várias balanças com resoluções diferentes entre os g e mg. A balança a utilizar terá de ter um valor de resolução muito baixo devido aos muito pequenos caudais de estudo. A balança tem vários “modos de pesagem”, nomeadamente, modo normal e método *dosing*, que diferem entre si na rapidez de estabilização do resultado.

#### **4.4.6-1 Modo Normal**

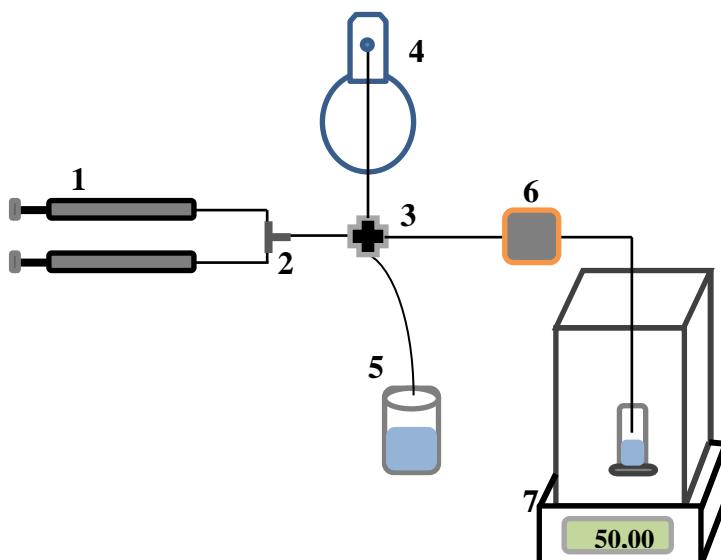
Esta solução é usada nas pesagens normais, correspondendo geralmente a medições estáticas, em que se pesa a amostra e se espera que a balança estabilize para anotar o resultado. Este método tem a desvantagem de poderem existir perdas de fluido devido ao efeito da evaporação durante o período de espera de estabilização.

#### **4.4.6-2 Método *Dosing***

Este método de pesagem é o mais apropriado para medições de escoamento de líquidos, uma vez que a balança responde rapidamente a qualquer alteração mínima do peso.

## 4.5. Composição Modular do Projeto

Posteriormente à identificação das variáveis e dos equipamentos/técnicas que podem influenciar o aumento da incerteza de medição dos micro caudais, escolheram-se as soluções mais vantajosas para fazer a montagem experimental. Na figura 4.1 é apresentado um esboço da montagem inicial do projeto.



**Figura 4.1 - Esboço inicial da montagem**

**Legenda:** (1) Syringe Pump; (2) Ligação-T; (3) válvula de distribuição de 4 vias; (4) Reservatório com água; (5) Purga; (6) Dispositivo em estudo; (7) Balança com recipiente incorporado, que permite diminuir a evaporação do fluido (técnica evaporation trap)

### 4.5.1. Geração de Caudal

Tendo em conta os valores de caudal em estudo, 10 mL a 100 nL, escolheu-se uma seringa infusora para induzir o caudal debitado e manter o escoamento o mais constante possível. Da vasta gama de seringas infusoras existentes no mercado, foi escolhida a *Syringe Pump Nexus 3000* da Chemys, figura 4.2, uma vez que permite trabalhar com caudais desde 1,56 pL/min a 300 mL/min, com cerca de 300 incrementos por minuto. Os incrementos por minuto correspondem ao avanço do atuador sobre a seringa; portanto, quanto maior for este número, mais suave será o avanço e mais estável será o escoamento. O ideal seria ter um dispositivo em que o número de incrementos tendesse para infinito, mas isso seria bastante dispendioso. A solução utilizada tem ainda a vantagem de se poderem usar duas seringas em simultâneo (Figura 4.2), o que pode permitir um escoamento ainda mais estável.



**Figura 4.2 – Seringa infusora Nexus 3000**

O controlo do caudal debitado pela seringa é fácil de realizar e programável no painel do dispositivo. Este dispositivo tem ainda a vantagem que as seringas são fixas ao atuador o que permite que a sucção e infusão de fluido seja feita de forma automatizada pelo dispositivo.

#### **4.5.2. Tubagem**

Tal como foi referido no ponto 4.4.2, o tubo utilizado tem de ter um coeficiente de expansão térmico baixo para minimizar a deformação do material dos tubos com as possíveis variações de temperatura, que podem afetar o volume e, consequentemente, o caudal de passagem do fluido. Para além do referido, o material do tubo tem de ter uma capacidade de absorção mínima.

Depois de analisadas as principais alternativas – vidro, teflon e aço inoxidável, optou-se por escolher o tubo de aço inox, que é um material com uma taxa de absorção praticamente nula e com um coeficiente de expansão térmica baixo.

**Tabela 4.2 - Composição química do material [20]**

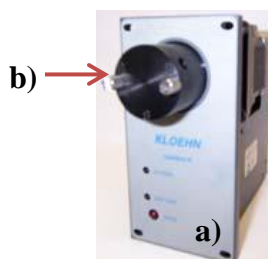
<b>Elemento</b>	<b>Composição (%)</b>
<b>Crómio</b>	17,0 - 18,0
<b>Níquel</b>	12,5 - 14,0
<b>Molibdénio</b>	2,50 - 3,00
<b>Carbono</b>	0,0030 max.

O vidro também é uma boa solução sendo que apresenta um coeficiente de expansão térmica mais baixo que o aço inox, no entanto, o tubo de aço tem a vantagem de poder ser facilmente dobrado para fazer as curvas, o que não acontece com o vidro. Contudo, a dobragem dos tubos deve ser feita cuidadosamente e com raio de curvatura adequado, de forma a evitar o enrugamento do tubo e a variação da área da secção de passagem do fluido.

Para além do referido, o aço é um material muito mais rígido do que o teflon, o que permite evitar a formação de dobras, reduções inadvertidas da área de passagem do fluido devido a compressão ou dobragem do tubo de teflon.

### 4.5.3. Válvula

A solução escolhida foi uma válvula comandada eletricamente (figura 4.3), de forma a automatizar o processo e minimizar a influência do operador e, desta forma, reduzir a incerteza. A válvula é uma válvula de distribuição de 4 vias, com uma entrada fixa e 3 saídas variáveis (figuras 4.3 b). Esta válvula vem acoplada a uma parte elétrica, *Intellect II valve driver* que se mostra na figura 4.3 a), com ligação ao computador.



**Figura 4.3 – a) Válvula distribuição 4 vias; b) *Intellect II valve driver* [21]**

A entrada da válvula será ligada à saída da seringa infusora (figura 4.1) sendo as três restantes saídas conectadas: ao reservatório de água, para enchimento automático das seringas; ao sistema de purga, de forma a eliminar as impurezas e bolhas de ar existentes na tubagem antes do início da medição e ao dispositivo em estudo/balança para se realizar a medição do caudal. Inicialmente o sistema foi testado com uma válvula de distribuição de 5 vias manual, mostrada na figura 4.4, da “Swagelok” com uma via fixa e 4 variáveis, tendo uma das vias de distribuição sido selada.



**Figura 4.4 - Válvula de distribuição de 4 vias [22]**

### 4.5.4. Desarejamento da água e purga

O procedimento de desarejamento da água foi realizado usando o aquecedor para a água, um balão volumétrico e um banho de ultra-sons. Este processo foi realizado com um método conhecido e usado em outros laboratórios do IPQ, com resultados comprovados e que permite economizar o investimento no projeto.

De maneira a minimizar a existência de impurezas no fluido e a formação de bolhas de ar no tubo, o sistema padrão tem um sistema de purga, que está posicionado a seguir à seringa,



de modo a drenar a água antes de se iniciar o processo. Para além do referido, com a realização da purificação inicial da água (aquecimento e ultra-sons), reduz-se a probabilidade de existência de impurezas, bolhas de ar e bactérias no tubo, diminuindo também a necessidade de trocar e limpar peças, e evitando a obstrução da secção de passagem do fluido, que pode ser causa de variação do caudal de passagem do fluido.

#### 4.5.5. Controlo da evaporação

Como já referido, a evaporação pode influenciar bastante o resultado final de uma calibração de micro caudais, adaptado [14]. A solução escolhida para a tubagem já teve em conta este aspeto, mas a fase crítica de controlo da evaporação ocorre durante a recolha da amostra na balança por esta estar em maior contacto com o ar.

A balança a utilizar é fechada, o que ajuda a diminuir este efeito, mas para obter um controlo mais eficaz vai-se usar, dentro do compartimento fechado da balança, um sistema designado por *evaporation trap*, que promove a saturação do ar envolvente ao recipiente que recebe o caudal de fluido sob análise. Esta solução é usada e recomendada para a calibração de micropipetas, com resultados positivos, sendo que pode diminuir até 59 vezes o efeito da evaporação [23].

Esta solução é uma opção eficaz e sem custos adicionais, uma vez que já existe no LVO. A *evaporation trap* mostrada na figura 4.5, consiste num encapsulamento para o recipiente de recolha contendo um espaçamento entre a parede exterior e interior para colocar água.



**Figura 4.5- *Evaporation trap* [23]: a) tampa; b) espaçamento entre parede exterior e interior**

Colocando água neste espaço (figura 4.5 b) a saturação do ar aumenta, i.e, as partículas de água existente no ar aumentam, causando uma diminuição na taxa de evaporação, uma vez que o ar no encapsulamento diminui a capacidade de acumular mais partículas de água. A solução aumenta a saturação do ar o suficiente para reduzir a evaporação sendo que a saturação nunca atinge os 100% o que também poderia ser prejudicial uma vez que poderia ocorrer condensação. Para esta solução ser eficaz é necessário que a ponta do tubo seja colocada abaixo do nível da tampa.

#### 4.5.6. Balança

A Balança utilizada para medir a massa do micro-caudal do fluido foi uma *Mettler Toledo AX26 Comparator*, por ser a balança, existente no LVO, com a resolução mais adequada para o projeto. Algumas das características técnicas da balança encontram-se listadas na tabela 4.2.

**Tabela 4.3 - Especificações técnicas da balança, adaptado [24]**

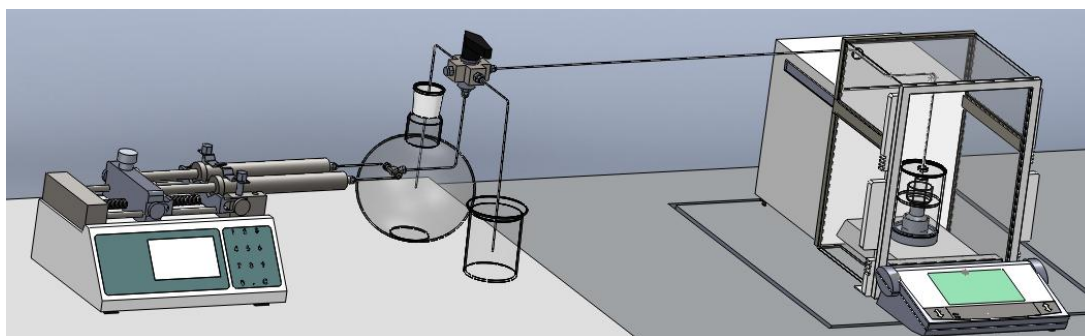
<b>Resolução</b>		<b>1 <math>\mu</math>g</b>
<b>Carga máxima</b>		<b>22 g</b>
<b>Intervalo de tara</b>		<b>0 - 22 g</b>
<b>Repetibilidade</b>	Em carga máxima	<b>2 <math>\mu</math>g</b>
	No intervalo 0 - 60 g	<b>-</b>
<b>Linearidade</b>	Em todo o intervalo	<b><math>\pm 6 \mu</math>g</b>
	Dentro de 500 mg	<b><math>\pm 4 \mu</math>g</b>
<b>Tempo de estabilização</b>	Típico	<b>14 - 18 s</b>
<b>Ajuste de massas</b>	Pesos internos	<b>2</b>
	Pesos externos	<b>Selecionável</b>
<b>Sensibilidade</b>	Variação de temperatura (10 - 30 °C)	<b><math>\pm 1.0</math> ppm/°C</b>
	Estabilização a longo prazo (proFACT)	<b><math>\pm 1.0</math> ppm/ano</b>

Depois de efectuados alguns ensaios, verificou-se que o método de pesagem “*Dosing*” era o que melhor se adequava às necessidades do projeto. O resultado da aplicação deste método poderá ser visualizado em maior detalhe na secção onde se apresentam os resultados experimentais.

A balança tem a opção de ser ligada a um computador sendo que a recolha de dados será efetuada diretamente da balança para o computador através de um programa de aquisição escrito em *LabView*.

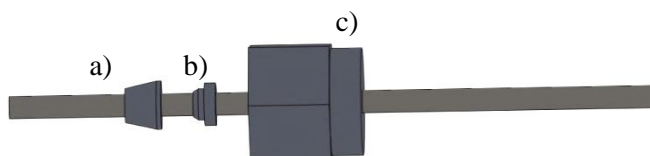
#### 4.5.7. Modelação do sistema padrão de medição de micro-caudais

De forma a se ter uma ideia da montagem final e do espaço que o sistema padrão iria ocupar no laboratório, fez-se a sua modelação, por intermédio de um programa de *Desenho Assistido por Computador 3D (SolidWorks)*. A montagem final terá um aspeto semelhante ao apresentado na figura 4.6 e em anexo (Anexo B) encontram-se mais figuras da modelação.

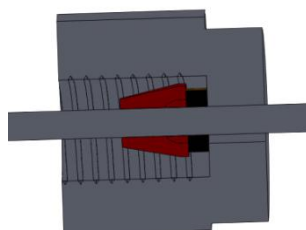


**Figura 4.6 - Montagem final**

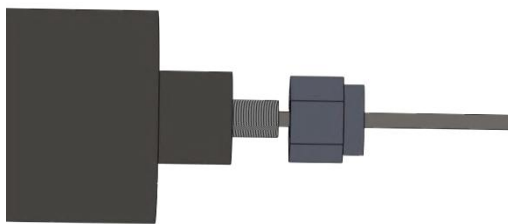
As seringas infusoras são ligadas ao tubo de 1/16'' através de um adaptador da “Swagelok” [25]. Esta ligação é efectuada por enroscamento dos elementos mecânicos que se podem observar nas figuras 4.7-4.9.



**Figura 4.7 - Colocação dos elementos vedantes e protectores no tubo. a) vedante cónico dianteiro; b) vedante; c) elemento de ligação à seringa: porca fêmea.**



**Figura 4.8 - Vista interior do elemento de ligação roscado e dos vedantes**

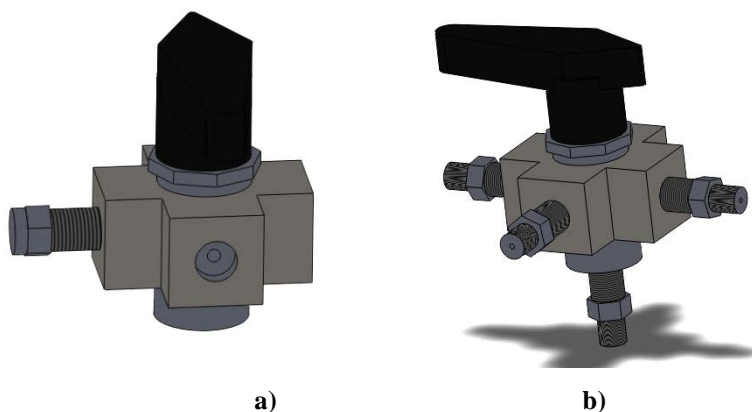


**Figura 4.9 - Conexão do tubo com a seringa**

O elemento de ligação roscado roda-se  $\frac{3}{4}$  de volta de forma a que os vedantes, pressionados, fiquem cravadas no tubos. A anilha dianteira é pressionada contra o corpo da conexão e o tubo para criar a vedação primária, enquanto a anilha traseira articula para dentro para criar um forte acravamento no tubo [25]. Um aperto mais forte que este pode provocar uma deformação plástica no diâmetro interior do tubo, logo é preciso ter muito cuidado e exactidão no aperto.

Feita a conexão dos tubos às seringas, estes serão ligados num “tê” para o sistema funcionar com 2 seringas em paralelo. Para a ligação do tubo com o “tê” usam-se os mesmos elementos mecânicos anteriormente apresentados e o procedimento já descrito para a ligação do tubo à seringa infusora.

Da ligação-T o tubo continua até a válvula de distribuição (figura 4.6). A conexão do tubo com a válvula é feito com uma união que deve ser colocada previamente, tal como o tampão para a saída não utilizada como é mostrado na figura 4.10



**Figura 4.10 - Aperto do a) tampão e b) uniões redutoras na válvula**

A válvula de distribuição permite escolher o circuito activo, dependendo da posição do manípulo, sendo possível ter três opções de escoamento/funcionamento: purga, enchimento das seringas e escoamento para o reservatório.

## 4.6. Determinação do caudal

O modelo de cálculo associado à determinação do caudal volúmico do instrumento (caudalímetro) a calibrar, mostrado na eq. 4.1, é baseado na eq.2.2 definida pela quantidade de volume de um fluido que atravessa uma determinada área por unidade de tempo.

A determinação do volume inicial e final é feita com base no modelo do método gravimétrico (eq.2.1):

$$\begin{cases} V_i = \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_i [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A}, I_i = I_E \\ V_f = \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_f [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A}, I_f = I_L \end{cases}$$

em que  $V_i$  e  $V_f$  correspondem ao volume inicial e ao volume final, respetivamente e

$\rho_w$  Massa volúmica do líquido de calibração à temperatura de calibração  $t$

$\rho_A$  Massa volúmica do ar

$\rho_B$  Massa volúmica de referência das massas da balança

$\gamma$  Coeficiente de expansão térmico do material

$T$  Temperatura do líquido utilizado na calibração

$I_f = I_L$  Resultado da pesagem com recipiente cheio de líquido de calibração

$I_i = I_E$  Resultado da pesagem com recipiente vazio

Partindo da eq.2.2 tem-se que:

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{V_0}{t} = \frac{\Delta V}{\Delta \tau} = \frac{V_f - V_i}{t_f - t_i} \Leftrightarrow Q_v \\ &= \frac{1}{t_f - t_i} \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_f [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A} - \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_i [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A} \right] \end{aligned}$$

Sabendo que existe sempre evaporação durante o processo de calibração, a diferença de volume final deve ser corrigida com o valor da evaporação esperada, soma-se  $\delta V_{\text{evap}}$  a esta diferença. Adicionando esta taxa, obtém-se o modelo de cálculo para o caudal (eq.4.1):

$$Q = \frac{1}{t_f - t_i} \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_f [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A} - \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_i [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A} + \delta V_{evap} \right] \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde

$Q$  – Caudal volúmico, em mL/s

$t_f$  – Tempo final em segundos

$t_i$  – Tempo inicial em segundos

$I_f$  – Resultado da pesagem final, em g

$I_i$  – Resultado da pesagem inicial, em g

$\rho_a$  – Massa volúmica do ar em g/mL

$\rho_b$  – Massa volúmica de referência das massas da balança em g/mL

$\rho_w$  – Massa volúmica da água, em g/mL

$T$  – Temperatura da água utilizada no procedimento experimental, em °C

$\gamma$  – Coeficiente de expansão térmica do material de que é feita a tubagem, /°C

$\delta V_{evap}$  – Evaporação em mL

## **5. CÁLCULO DE INCERTEZAS**

### **5.1. Determinação da Incerteza no Método Gravimétrico (calibração volumétrica)**

#### **5.1.1. Parâmetros que influenciam a medição (adaptado [26])**

Utilizando o método gravimétrico existem, durante o ensaio, alguns parâmetros que influenciam o resultado final da medição e que têm de ser tomados em conta no cálculo da incerteza da medição. Durante o trabalho estes parâmetros foram avaliados e controlados de maneira a obter-se uma medida o mais rigorosa e fiável possível.

##### **5.1.1-1 Pesagem**

Uma vez que o método gravimétrico é baseado na diferença entre duas pesagens, este é dos passos mais importantes da calibração. Os resultados da pesagem podem ser afetados pela sensibilidade e resolução da balança (Tabela 4.2), a calibração da balança, a classe e as massas volúmicas da balança.

##### **5.1.1-2 Massa Volúmica da água**

Através da massa volúmica do líquido, valor esse que pode ser obtido consultando a literatura ou medido com instrumentos apropriados, a massa é convertida em volume.

##### **5.1.1-3 Temperatura da água**

A temperatura da água influencia a determinação da massa volúmica, sendo que deve ser medida rigorosamente e cuidadosamente.

##### **5.1.1-4 Condições ambientais**

Têm uma influência direta na determinação da massa volúmica do ar.

##### **5.1.1-5 Características do instrumento**

Características como a resolução ou o coeficiente de expansão térmico do material, devem ser consideradas.

##### **5.1.1-6 Operador**

O operador pode ter influência direta na medição através do manuseamento do material, da leitura do menisco, no escoamento ou no enchimento do instrumento.

### 5.1.2. Modelo de cálculo

Para o cálculo da incerteza associada à determinação do volume contido do instrumento volumétrico a calibrar é utilizada a equação 5.1 que deriva da equação 2.1 [27]:

$$V_0 = (I_L - I_E) \times \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times [1 - \gamma(T - T_0)] + \delta V_{men} + \delta V_{evap} + \delta V_{rep} \quad \text{Eq. 5.1}$$

**Nota:**  $\rho_w$  e  $\rho_A$  são obtidos através da fórmula de Tanaka e da fórmula de Spieweck, respetivamente – Anexo C

A equação pode ser simplificada na forma:

$$V_0 = m \times A \times B \times C + \delta V_{men} + \delta V_{evap} + \delta V_{rep} \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$\text{onde: } \begin{cases} m = (I_L - I_E) \\ A = \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \\ B = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \\ C = [1 - \gamma(T - T_0)] \end{cases}$$

No cálculo da incerteza consideraram-se as funções densidade de probabilidade e o tipo de avaliação indicados na Tabela 5.1. Como já referido, nos pontos 3.2.2-1 e 3.2.2-2, utiliza-se uma distribuição normal quando a estimativa associada à grandeza é retirada de certificados de calibração, de especificações de fabricantes ou de outras incertezas padrões e usa-se o tipo de distribuição rectangular quando o conhecimento da grandeza é insuficiente sendo no entanto possível estimar os valores dos limites superior e inferior dessa grandeza.

**Tabela 5.1 - Componentes de incerteza (adaptado [27])**

Componentes de Incerteza	Incerteza-padrão	Avaliação tipo	Distribuição
<b>Massa</b>	$u(m)$		
Resolução da Balança		B	Rectangular
Incerteza da balança		B	Normal
Massa volúmica da água	$u(\rho_w)$	B	Rectangular
Massa volúmica do ar	$u(\rho_A)$	B	Rectangular
Massa volúmica das massas	$u(\rho_B)$	B	Rectangular
Temperatura	$u(T)$		
Gradiente		B	Rectangular
Incerteza do termómetro		B	Normal
Drift		B	Rectangular
Coefficiente de expansão térmica cúbico	$u(\gamma)$	B	Rectangular
Menisco	$u(\delta V_{men})$	B	Rectangular
Evaporação	$u(\delta V_{evap})$	B	Rectangular
Repetibilidade	$u(\delta V_{rep})$	A	Normal



### 5.1.3. Incertezas padrão [27]

#### 5.1.3-1 Incerteza associada à massa

$$u(m) = \left[ \left( \frac{u(bal)}{2} \right)^2 + 2 \left( \frac{R/\sqrt{3}}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ [g]} \quad \text{Eq. 5.3}$$

onde  $u(bal)$  corresponde à incerteza da balança e  $R$  à resolução da balança.

#### 5.1.3-2 Incerteza associada à temperatura

$$u(T) = \left[ \left( \frac{u_{term}}{2} \right)^2 + \left( \frac{\delta t}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{Eq. 5.4}$$

em que  $u_{term}$  corresponde à incerteza do termómetro;  $\delta t$  a possível *drift* após a calibração;  $\Delta T$  ao gradiente térmico e diferenças da temperatura média da água.

#### 5.1.3-3 Incerteza associada à massa volúmica da água

$$u(\rho_w) = \frac{(\rho_w(T+u_{term}) - \rho_w(T-u_{term}))/2}{\sqrt{3}} \text{ g/mL} \quad \text{Eq. 5.5}$$

onde  $u_{term}$  é a incerteza do termómetro descrita no certificado de calibração.

#### 5.1.3-4 Incerteza-padrão associada à massa volúmica do ar

$$u(\rho_a) = \frac{0.0000005}{\sqrt{3}} \text{ g/mL} \quad \text{Eq. 5.6}$$

**Nota:** O valor indicado só poderá ser utilizado se o laboratório estiver a determinadas condições de temperatura, humidade e pressão [28] i.e. pressão atmosférica de 940 hPa a 1080 hPa, temperatura de 18 °C a 30 °C e humidade inferior a 80%

#### 5.1.3-5 Incerteza-padrão associada à massa volúmica das massas

$$u(\rho_b) = \frac{u(\rho_{mbal})}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 5.7}$$

em que  $\rho_{mbal}$  é a incerteza da massa volúmica das massa de ajuste da balança descritas no certificado de calibração das massas ou na OIML R111 [29].

#### 5.1.3-6 Incerteza-padrão associada ao coeficiente de expansão térmica cúbico do material

$$u(\gamma) = \frac{5\% \gamma}{\sqrt{3}} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{Eq. 5.8}$$

em que  $\gamma$  é o coeficiente de expansão térmica cúbico do material ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )

#### 5.1.3-7 Incerteza associada à leitura do menisco

Esta incerteza só é contabilizada quando existe leitura do menisco, sendo que existem 3 abordagens possíveis para o fazer: abordagem estatística, geométrica ou microscopia.

#### Abordagem estatística

$$u(men) = \frac{[(V_{max})-(V_{min})]/2}{\sqrt{3}} \text{ mL} \quad \text{Eq. 5.9}$$

Onde  $V_{max}$  e  $V_{min}$  correspondem ao volume máximo e mínimo, respetivamente, obtido nas  $n$  medições.

#### Abordagem geométrica

$$u(men) = \frac{\Delta V_t}{\sqrt{3}} \text{ mL} \quad \text{Eq. 5.10}$$

em que  $\Delta V_t$  é a variação teórica associada ao menisco, determinada com base na norma NP EN ISO 4787 [9].

#### Abordagem microscópica

$$u(men) = \frac{\Delta V_t}{\sqrt{3}} \text{ mL} \quad \text{Eq. 5.11}$$

onde  $\Delta V_t$  corresponde à variação experimental do menisco observada a partir do microscópio.

#### **5.1.3-8 Incerteza associada à evaporação**

$$u(evap) = \frac{\Delta V_E}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 5.12}$$

em que  $\Delta V_E$  é a variação da evaporação. Valor determinado experimentalmente.

#### **5.1.3-9 Incerteza associada a resolução do instrumento**

$$u(res) = \frac{R/2}{\sqrt{3}} \quad \text{Eq. 5.13}$$

#### **5.1.3-10 Incerteza associada à repetibilidade**

$$u(\delta V_{rep}) = \frac{s(V_0)}{\sqrt{n}} \text{ mL} \quad \text{Eq. 5.14}$$

Onde  $s(V_0)$  é o desvio padrão da media de uma serie de resultados e  $n$  o número de ensaios.

#### **5.1.4. Coeficientes de Sensibilidade das Grandezas de entrada [27]**

Para cada variável calcula-se o respetivo coeficiente de sensibilidade:

$$V_0 = m \times A \times B \times C + \delta V_{men} + \delta V_{evap} + \delta V_{rep} \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$\text{onde:} \begin{cases} m = (I_L - I_E) \\ A = \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \\ B = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \\ C = [1 - \gamma(T - T_0)] \end{cases}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial m} \right) = A \times B \times C \quad \text{Eq. 5.15}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} \right) = -m \times B \times C \times \frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2} \quad \text{Eq. 5.16}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right) = m \times C \times A \times \left[ \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) - \frac{1}{\rho_B} \right] \quad \text{Eq. 5.17}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right) = m \times A \times C \times -\frac{\rho_A}{\rho_B^2} \quad \text{Eq. 5.18}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial t} \right) = m \times A \times B \times -\gamma \quad \text{Eq. 5.19}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} \right) = -m \times A \times B \times (T - 20) \quad \text{Eq. 5.20}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \delta V_{evap}} \right) = 1 \quad \text{Eq. 5.21}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \delta V_{rep}} \right) = 1 \quad \text{Eq. 5.22}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \delta V_{res}} \right) = 1 \quad \text{Eq. 5.23}$$

$$\left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \delta V_{men}} \right) = 1 \quad \text{Eq. 5.24}$$

**Nota:**  $V_{20}$  corresponde ao volume calculado para a temperatura de referência de 20 °C

### 5.1.5. Incerteza Combinada [27]

A seguinte fórmula representa a incerteza combinada na calibração de material volumétrico:

$$u(V_{20}) = \left[ \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial m} \right)^2 u^2(m) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_w} \right)^2 u^2(\rho_w) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_A} \right)^2 u^2(\rho_A) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho_B} \right)^2 u^2(\rho_B) + \right. \\ \left. \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \gamma} \right)^2 u^2(\gamma) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial T} \right)^2 u^2(T) + u^2(\delta V_{men}) + u^2(\delta V_{evap}) + u^2(\delta V_{rep}) + u^2(\delta V_{res}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 5.25}$$

Sendo a incerteza expandida expressa pela incerteza combinada multiplicada pelo fator de expansão  $k$ :

$$U = u(V_{20}) \times k \quad \text{Eq. 5.26}$$

O registo de dados é feito usando uma folha de cálculo (Anexo D) padrão dependendo do instrumento a calibrar e a balança que se está a usar.

## **5.2. Determinação da Incerteza da calibração do padrão de micro caudal**

### **5.2.1. Parâmetros que influenciam a medição**

Após a conclusão da instalação do padrão primário de micro caudal de líquidos no laboratório de volume foram identificadas as possíveis fontes de incerteza que podem influenciar a sua calibração. Essas fontes de incertezas serão descritas em detalhe ao longo deste sub-capítulo.

#### **5.2.1-1 Pesagem**

Uma vez que o projeto é baseado no método gravimétrico, a diferença entre duas pesagens é um dos passos determinantes do procedimento experimental. Os resultados da pesagem podem ser influenciados por fatores como a: sensibilidade da balança, resolução da balança, calibração da balança, classe e as massas volúmica dos pesos utilizados.

#### **5.2.1-2 Massa Volúmica da água**

Através da massa volúmica do líquido utilizado, a massa é convertida em volume. Este valor pode ser obtido através da literatura ou medido com instrumentos apropriados.

#### **5.2.1-3 Tempo**

Para o cálculo do caudal, o tempo é um parâmetro essencial e que tem influência direta no resultado final.

#### **5.2.1-4 Evaporação**

A evaporação em micro caudais pode ter uma grande influência no resultado final. Este parâmetro pode ser afetado pela temperatura da água, pelas condições ambientais e pelo recipiente de recolha utilizado.

#### **5.2.1-5 Temperatura da água**

A temperatura da água influencia a determinação da massa volúmica, sendo que deve ser medida rigorosamente e cuidadosamente antes de se iniciar os ensaios.

#### **5.2.1-6 Condições ambientais**

Têm uma influência direta na determinação da massa volúmica do ar. Tem ainda influência na evaporação.

#### **5.2.1-7 Características do padrão utilizado**

Características como coeficiente de expansão do material, devem ser consideradas.

### 5.2.2. Modelo de cálculo

O modelo de cálculo associado à determinação de incerteza do caudal volumico do padrão de micro caudal será baseado na equação 4.1.

$$Q = \frac{1}{t_f - t_i} \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_f [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_B} - \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) I_i [1 - \gamma(T - 20)]}{\rho_w - \rho_A} + \delta V_{evap} \right] \quad \text{Eq. 5.27}$$

Os componentes de incerteza são:

**Tabela 5.2 - Componentes de Incerteza relativamente ao cálculo do caudal**

Fonte de Incerteza	Incerteza-padrão	Processo de avaliação	Avaliação tipo	Distribuição
<b>Massa final</b>	$u(m)$	1/2 mse*	A	Normal
<b>Resolução da Balança</b>			B	Rectangular
<b>Incerteza da balança</b>			B	Normal
<b>Massa volúmica da água</b>	$u(\rho_w)$	Valor literatura	B	Rectangular
<b>Massa volúmica do ar</b>	$u(\rho_A)$	Valor literatura	B	Rectangular
<b>Massa volúmica dos pesos</b>	$u(\rho_B)$	Cert. calibração	B	Rectangular
<b>Temperatura</b>		Cert. calibração do termómetro	B	Rectangular
<b>Gradiente</b>			B	Rectangular
<b>Incerteza do term.</b>	$u(t)$		B	Normal
<b>Drift</b>			B	Rectangular
<b>Coef. de expansão térmica do padrão</b>	$u(\gamma)$	Valor literatura	B	Rectangular
<b>Massa inicial</b>	$u(m)$	1/2 mse*	A	Normal
<b>Resolução da Balança</b>			B	Rectangular
<b>Incerteza da balança</b>			B	Normal
<b>Evaporação</b>	$u(\delta V_{evap})$	Ajuste polinomial	B	Rectangular
<b>Tempo final</b>		1/2 mse*	A	Normal
<b>Resolução da Balança</b>			B	Rectangular
<b>Incerteza da balança</b>			B	Normal
<b>Tempo inicial</b>		1/2 mse*	A	Normal
<b>Resolução do cronómetro</b>			B	Rectangular
<b>Incerteza do cronómetro</b>			B	Normal

\*mse – mean square error

**Nota:** A avaliação da fonte de incerteza das massas e do tempo é feita através do erro quadrático médio. Depois do registo dos dados faz-se um gráfico da massa em função do tempo e aproxima-se uma reta a estes valores. O erro quadrático médio é determinado a partir dessa aproximação sendo o seu valor dividido e contabilizado no cálculo da incerteza da massa ou tempo inicial e final.

O estudo da evaporação foi feito fazendo uma aproximação polinomial para valores da evaporação em função de caudal.

### 5.2.3. Incertezas padrão

Uma vez que as incertezas padrão são semelhantes às utilizadas no Cálculo de Volume pelo método gravimétrico, que já foram previamente explicadas no ponto 5.1.3. e à qual de acresce a incerteza do tempo,  $u(t)$ , faz-se aqui apenas um resumo das fórmulas:

$$u(m) = \left[ \left( \frac{u(bal)}{2} \right)^2 + 2 \left( \frac{R/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ g} \quad (\text{Eq. 5. 3})$$

$$u(T) = \left[ \left( \frac{u_{term}}{2} \right)^2 + \left( \frac{\delta t}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 5. 4})$$

$$u(\rho_w) = \frac{\rho_w(T + u_{term}) - \rho_w(T - u_{term})}{\sqrt{3}} \text{ g/mL} \quad (\text{Eq. 5. 5})$$

$$u(\rho_a) = \frac{0.0000005}{\sqrt{3}} \text{ g/mL} \quad (\text{Eq. 5. 6})$$

$$u(\rho_b) = \frac{u(\rho_{mbal})}{\sqrt{3}} \quad (\text{Eq. 5. 7})$$

$$u(\gamma) = \frac{5\% \gamma}{\sqrt{3}} \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (\text{Eq. 5. 8})$$

$$u(evap) = \frac{\Delta V_E}{\sqrt{3}} \quad (\text{Eq. 5. 12})$$

$$u(t) = 1,00 \times 10^{-6} \text{ s} \quad \text{Eq. 5. 28}$$

### 5.2.4. Coeficientes de sensibilidade das grandezas de entrada

Para cada variável tem-se o respetivo coeficiente de sensibilidade:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial I_f}\right) = \left[\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times (1 - \gamma(-20 + T))\right] \times \frac{1}{[(\rho_w - \rho_A) \times (t_f - t_i)]} \quad \text{Eq. 5.29}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial I_i}\right) = -\left[\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times (1 - \gamma(-20 + T))\right] \times \frac{1}{[(\rho_w - \rho_A) \times (t_f - t_i)]} \quad \text{Eq. 5.30}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_w}\right) = \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_A)^2} + \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_A)^2} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.31}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_a}\right) = \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_A)^2} - \frac{I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_A) \times \rho_b} - \frac{\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_B}\right) \times I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))}{\frac{1}{(\rho_w - \rho_A)^2}} + \frac{I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_A) \times \rho_B} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.32}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_b}\right) = \left[ \frac{\rho_A \times I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_a) \times \rho_b^2} - \frac{\rho_A \times I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_a) \times \rho_b^2} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.33}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma}\right) = \left[ \frac{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_f \times (20 - t)}{(\rho_w - \rho_a)} - \frac{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_i \times (20 - t)}{(\rho_w - \rho_a)} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.34}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \left[ -\frac{\gamma \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_f}{(\rho_w - \rho_a)} + \frac{\gamma \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_i}{(\rho_w - \rho_a)} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.35}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \delta V_{evap}}\right) = \frac{1}{(t_f - t_i)} \quad \text{Eq. 5.36}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t_f}\right) = -\left[ \frac{\delta V_{evap} + \frac{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_a)}}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))} - \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)^2} \quad \text{Eq. 5.37}$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t_i}\right) = \left[ \frac{\delta V_{evap} + \frac{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_f \times (1 - \gamma(-20 + T))}{(\rho_w - \rho_a)}}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_b}\right) \times I_i \times (1 - \gamma(-20 + T))} - \frac{1}{(\rho_w - \rho_a)} \right] \times \frac{1}{(t_f - t_i)^2} \quad \text{Eq. 5.38}$$

### 5.2.5. Incerteza Combinada

A seguinte fórmula representa a incerteza combinada na calibração de medidores de caudal:

$$u(Q) = \left[ \begin{aligned} &\left(\frac{\partial Q}{\partial I_f}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial Q}{\partial I_t}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_w}\right)^2 u^2(\rho_w) + \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_a}\right)^2 u^2(\rho_A) + \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho_b}\right)^2 u^2(\rho_B) \\ &+ \left(\frac{\partial Q}{\partial \gamma}\right)^2 u^2(\gamma) + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)^2 u^2(T) + \left(\frac{\partial Q}{\partial \delta V_{evap}}\right)^2 u^2(\delta V_{evap}) \\ &+ \left(\frac{\partial Q}{\partial t_f}\right)^2 u^2(t) + \left(\frac{\partial Q}{\partial t_i}\right)^2 u^2(t) \end{aligned} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 5.39}$$

Sendo a incerteza expandida expressa pela incerteza combinada multiplicada pelo fator de expansão  $k$ :

$$U = u(Q) \times k \quad \text{Eq. 5.40}$$

O fator de expansão é determinado – explicação mais detalhada no ponto 3.4. – consoante os graus de liberdade efetivos  $\nu_{ef}$ . Os graus de liberdade efetivos, calculam-se através da fórmula de Welch-Satterthwaite descrita na equação 3.16.

Através da tabela de valores, (tabela 3.1), baseada numa distribuição *t-student* obtém-se a relação do fator de expansão  $k$ , com os graus de liberdade,  $\nu_{ef}$ . Se  $\nu_{ef}$  calculado não for inteiro, o que geralmente acontece, truncar  $\nu_{ef}$  para o inteiro imediatamente inferior [12].



## 6. SISTEMA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

### 6.1. *LabVIEW*

Com a intenção de automatizar todo o procedimento experimental foi selecionada a linguagem de programação *LabVIEW* para desenvolver um sistema de aquisição e tratamento de dados. O uso desta aplicação tem a vantagem de permitir a ligação e o respetivo controlo de variados equipamentos de diferentes tipos e marcas.

#### **Metodologia de Programação**

Os programas em *LabVIEW* são denominados por IVs, i.e, instrumentos virtuais. Estes IVs são compostos por um painel frontal, que contém a interface para o utilizador, e pelo diagrama de blocos, que inclui o código gráfico do programa. Os blocos são programados individualmente e são independentes uns dos outros, podendo ser usados em separado. Estes blocos podem desempenhar inúmeras funções, desde aquisição/tratamento de dados, atuação, gravação, etc.

O diagrama é então construído ligando vários blocos entre si, de forma a definir o fluxo de dados e a ordem específica em que as tarefas são executadas.

### 6.2. Sistema de Aquisição e tratamento de dados

Nesta primeira versão do sistema final de aquisição de dados o operador tem de inserir manualmente, na aplicação, os valores das condições ambientais – temperatura ambiente, pressão relativa e humidade relativa – sendo um dos objetivos futuros ter esta aquisição autónoma também. O sistema recolhe automaticamente e de forma continua os valores da massa registada na balança e do tempo, sendo depois feito o cálculo do caudal através da eq. 4.1.

#### 6.2.1. Aquisição de dados

Antes de se iniciar a medição, o operador deve efetuar o registo das condições da calibração – condições do laboratório e temperatura da água – no separador “Parâmetros” do painel frontal do programa mostrado na figura 6.1.

**Figura 6.1 - Painel Frontal - separador "Parâmetros"**

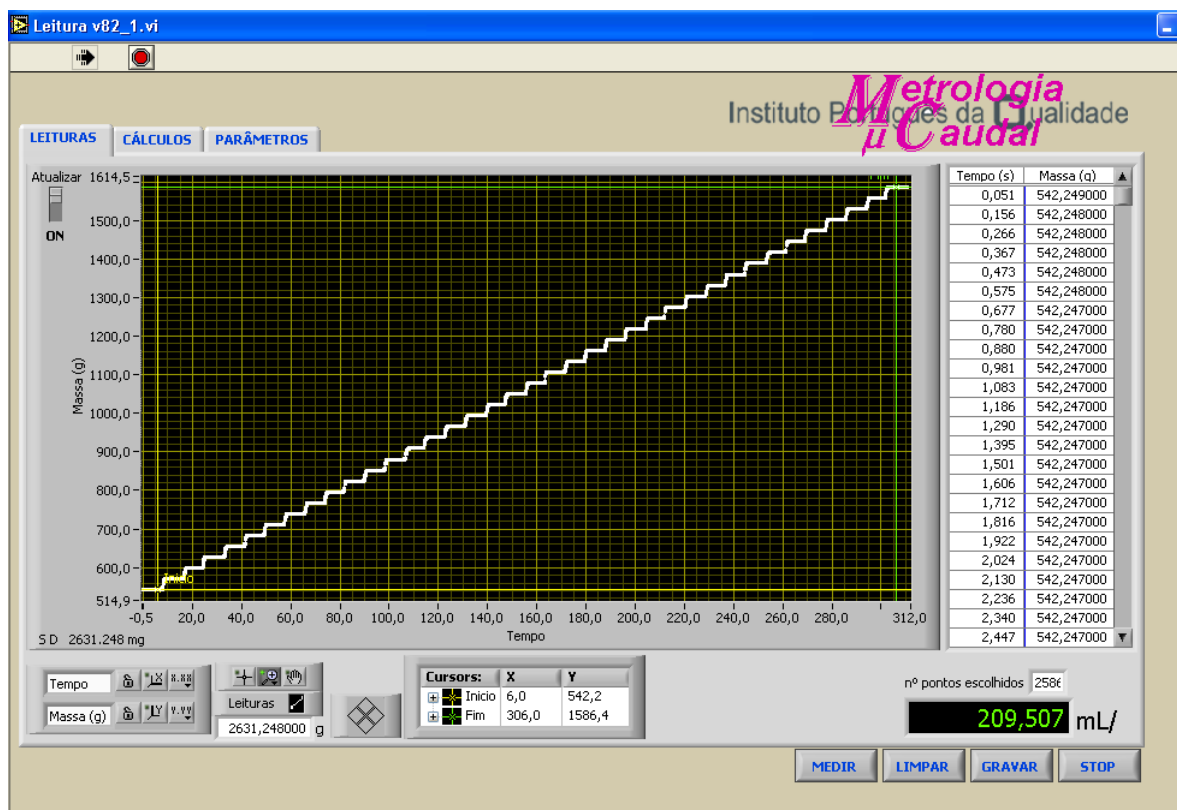
Neste separador o operador indica o recipiente a utilizar na balança sendo que a balança tem dois recipientes com capacidades diferentes (6 mL e 12 mL) e esta escolha influencia a taxa de evaporação. É ainda possível escolher a velocidade de aquisição de dados – intervalo entre medições – sendo o mínimo de 50 milissegundos entre registos. O campo do “U” (figura 6.1) indica a incerteza padrão associada a cada um dos parâmetros. O utilizador deve definir também o tipo de material da seringa que está a utilizar, uma vez que este parâmetro é importante para a determinação das incertezas.

Sendo este programa criado para utilizar em calibrações, existem campos de preenchimento para a marca, modelo, nº de série do dispositivo calibrado. Tendo em conta que estes dados podem vir a ser revistos posteriormente existe uma opção de gravação. Os dados são gravados em 4 ficheiros diferentes:

- File Leituras: guarda o registo da massa e do tempo;
- File Resultados: grava os resultados finais obtidos;
- File Características: guarda as especificações do equipamento;
- File Incertezas: grava o cálculo das incertezas e os valores de cada um dos parâmetros;

Na figura 6.2 é apresentado o separador “Leituras” do painel frontal do programa. Neste separador é feita a aquisição de dados da massa e do tempo em forma de tabela e gráfico, possibilitando ao operador a visualização gráfica do comportamento escoamento em tempo real.

Esta aquisição é iniciada carregando no botão “Medir” mostrado no painel, sendo parada carregando no “Stop”.



**Figura 6.2 - Painel frontal do programa - separador "LEITURAS"**

O registo da massa é feito com a ligação direta da balança ao computador com uma diferença de tempo mínima entre cada dado, de maneira a obter os valores o mais próximo do real possível. Ao iniciar o registo é iniciado um contador que faz a contagem do tempo.

Seguidamente ao registo efetuado, o operador usando os cursores, define qual o valor inicial – cursor amarelo – e o valor final – cursor verde – das massas (sendo que esta escolha deve ser feita em função do tempo de escoamento para que o cálculo do caudal seja preciso e rigoroso). O valor do caudal aparece no canto inferior direito do painel.

## 6.2.2. Tratamento de dados

O tratamento de dados consiste no cálculo do caudal e respetivas incertezas através da eq. 4.1 para determinação do caudal e das eq. 5.39 e 5.40 para o cálculo da incerteza combinada e expandida respetivamente. Os resultados são mostrados no separador “Cálculos” do painel frontal do programa como se pode observar na figura 6.3.

Leitura v82\_1.vi

Instituto Português da **Q**ualidade

LEITURAS CÁLCULOS PARÂMETROS

Fonte de incerteza	Estimativa	componente e processo de avaliação	Tipo de avaliação	Coefficiente de Sensibilidade	Componente quadrática	Nº de graus de liberdade
Massa final $I_f$	86,427000 g	incerteza balança resolução 1/2 mse	A normal	3,3E-3	0E+0	2584
Densidade água $\rho_w$	0,997989 g/mL	Valor de literatura	B rectangular	0,0E+0	0E+0	5000
Densidade ar $\rho_a$	0,001184 g/mL	Valor de literatura	B rectangular	0,0E+0	0E+0	5000
Densidade massas $\rho_b$	7,960E+0 g/mL	Certif cal da balança	B rectangular	0,0E+0	0E+0	50
Temperatura $t$	21,030 °C	Certif cal do term	B rectangular	0,0E+0	0E+0	5000
Coef expansão $\gamma$	4,800E-5 °C <sup>-1</sup>	Valor de literatura	B rectangular	0,0E+0	0E+0	50
Massa inicial $I_i$	542,246 g	incerteza balança resolução 1/2 mse	A normal	-3,3E-3	0E+0	2584
Evaporação $d_{Evap}$	4,015E-5	ajuste polin	B rectangular	3,3E-3	3,7E-12	5000
Tempo final $T_f$	305,952 s	incerteza balança resolução 1/2 mse	A normal	-1,2E-2	135,5E-18	2584
Tempo inicial $T_i$	6,01267 s	incerteza balança resolução 1/2 mse	A normal	1,2E-2	135,5E-18	2584
Caudal	209,507 mL/min			incerteza combinada	115,50E-6	N.ef 5000,73
				factor de expansao	2	
				incerteza expandida	231,05E-6	

MEDIR LIMPAR GRAVAR STOP

**Figura 6.3 - Painel Frontal do programa - separador Cálculos**

Este separador mostra ainda os valores de cada um dos parâmetros utilizados nos cálculos tal como o tipo de avaliação usado para cada um dos componentes das incertezas.

## 7. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 7.1. Estudo da Evaporação

Nas calibrações de instrumentos volumétricos ou doseadores de fluido, caso seja possível, deve-se corrigir o valor final com base na estimativa de volume evaporado durante o procedimento. O estudo realizado teve como objetivo não só fazer as correções finais aos dados obtidos, mas também determinar uma equação que se aproxima do comportamento real deste fenómeno.

Estes ensaios tiveram ainda o objetivo de avaliar o grau de eficácia do equipamento designado por *evaporation trap*.

Equipamento utilizado:

- Balança em modo *dosing*;
- Termómetro;
- Higrómetro;
- Barómetro;
- Cronómetro;
- Líquido de calibração;
- Recipiente de recolha do líquido;
- *Evaporation trap*.

O procedimento experimental foi o seguinte:

1. Verificar e registar as condições ambientais (temperatura do ar, humidade relativa; pressão relativa);
2. Encher o recipiente da balança com a quantidade de volume, escolhido, a escoar;
3. Verificar e registar a temperatura da água;
4. Colocar o recipiente na balança utilizada para a medição;
5. Colocar a *evaporation trap*;
6. Registar o valor da massa inicial;
7. Iniciar o cronómetro e cronometrar o tempo igual ao tempo de escoamento utilizado na seringa infusora ou ao tempo de ensaio relativamente a calibrações de material volumetrico;
8. Atingindo o tempo de escoamento, verificar e registar o valor final da massa indicado na balança;

9. Converter a massa em volume através da fórmula do método gravimétrico.

**Notas:** Se possível realizar o ensaio a seguir ao ensaio de calibração, de maneira a ter as mesmas condições ambientais.

Para volumes pequenos colocar o líquido diretamente no recipiente já montado na balança, de maneira a evitar perdas no processo de pôr o copo na balança.

## 7.2. Calibração de material volumétrico

### 7.2.1. Termos específicos - Definições gerais [30]

**Coefficiente de expansão térmico do material** – Valor que representa a variação do volume de um determinado material com a temperatura, a uma pressão constante.

**Gravimetria** – Método de determinação da massa de água escoada ou contida no instrumento a calibrar.

**Material “In”** – Material marcado para conter, isto é, recipiente cuja capacidade é igual ao volume de água que esse recipiente contém, à temperatura de referência, quando é cheio até ao seu traço de referência.

**Material “Ex”** – Material marcado para escoar, isto é, recipiente cuja capacidade é igual ao volume de água que esse recipiente escoa, à temperatura de referência, quando é cheio até ao seu traço de referência e depois escoado.

**Material Volumétrico** – Material usado na medição de volumes.

**Menisco** – Interface entre o ar e o líquido a ser medido.

**Tempo de espera** – Período de tempo que é necessário esperar depois do escoamento total do instrumento (pipetas de escoamento total) ou antes do acerto final do menisco (buretas e pipetas de escoamento diferencial)

**Valor nominal** – Volume indicado no traço de referência

### 7.2.2. Procedimento experimental

Antes de se iniciar o procedimento experimental deve-se verificar que as condições ambientais estão no seguinte intervalo de valores: Humidade entre 30% e 85%; Temperatura ambiente controlada entre 17 °C e 23 °C; Pressão atmosférica entre 920 hPa e 1080 hPa; a água deve estar a temperatura ambiente e não deve variar mais de 0,5 °C durante o ensaio.

Outro fator importante é a estabilização da temperatura, sendo necessário que a água e o instrumento a calibrar estejam à mesma temperatura. Para garantir esta estabilização é necessário colocar a água que se vai utilizar e o instrumento no laboratório de pesagem, 12 horas antes para que se atinja o equilíbrio com a temperatura ambiente, adaptado [30].

O procedimento experimental de medição de volumes pelo método gravimétrico necessita ter os seguintes equipamentos:

- Balança;
- Termómetro;
- Higrómetro;
- Barómetro;
- Líquido de calibração;
- Recipiente de recolha do líquido.

Todos estes equipamentos devem estar devidamente calibrados, e devem ter o alcance, incerteza e a resolução adequada ao intervalo de medição.

#### 7.2.2-1 Balão volumétrico – 50 mL [30]



**Tabela 7.1 - Características do balão volumétrico**

<b>Volume nominal</b>	50 mL
<b>Constituição</b>	Vidro
<b>Coefficiente de expansão</b>	$10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"In"

**Figura 7.1 - Balão volumétrico [31]**

1. Pesar o balão perfeitamente limpo, devidamente seco e vazio;
2. Colocar o balão numa superfície plana e horizontal e enchê-lo com água, até ligeiramente abaixo do traço de referência;
3. Registrar a humidade, pressão e temperatura do ar para obtermos a densidade do ar;
4. Medir a temperatura da água, registá-la e ajustar convenientemente o menisco do ar
5. Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior do balão ou às paredes internas acima do traço de referência;
6. Pesar o balão cheio e registrar o valor da massa;
7. Retirar a quantidade de água suficiente para que o menisco fique ligeiramente abaixo do traço de referência;
8. Repetir mais 9 vezes os procedimentos 4 a 7.

### 7.2.2-2 Proveta – 25 mL [30]



**Tabela 7.2 - Características da Proveta**

<b>Volume nominal</b>	25 mL
<b>Constituição</b>	Vidro
<b>Coefficiente de expansão</b>	$10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"In"

**Figura 7.2 - Proveta [31]**

1. Pesar a proveta perfeitamente limpa e devidamente seca e vazia;
2. Registrar a humidade, pressão e temperatura do ar para se obter a densidade do ar;
3. Colocar a proveta numa superfície plana e horizontal e enchê-la com água, até ligeiramente abaixo do traço de referência;
4. Medir a temperatura da água, registá-la e ajustar convenientemente o menisco;
5. Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da proveta ou às paredes internas acima do traço de referência.
6. Pesar a proveta cheia e registar o valor da massa;
7. Retirar a quantidade de água suficiente para que o menisco fique ligeiramente abaixo do traço e referência.
8. Repetir os procedimentos 4 a 7 mais 9 vezes.

### 7.2.2-3 Pipeta graduada de escoamento total – 10 mL [30]



**Tabela 7.3 – Características da pipeta graduada**

<b>Volume nominal</b>	10 mL
<b>Constituição</b>	Vidro
<b>Coefficiente de expansão</b>	$10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"Ex"

**Figura 7.3 - Pipeta graduada de escoamento total [31]**

1. Pesar o recipiente de pesagem (incluindo a tampa), perfeitamente limpo e vazio e seco;
2. Registrar a humidade, pressão e temperatura do ar para se obter a densidade do ar;
3. Colocar a água com que se vai calibrar o instrumento num recipiente apropriado e registar a temperatura da mesma;



4. Mantendo a pipeta numa posição vertical, mergulhá-la na água e enchê-la por aspiração (utilizando uma *pompette*), até ligeiramente acima do traço de referência (ou do traço correspondente ao volume que se deseja calibrar);
5. Remover quaisquer gotas aderentes ao exterior da pipeta, limpando-a num movimento descendente com papel absorvente e ajustar o menisco;
6. Eliminar qualquer gota em excesso da extremidade da pipeta, encostando-a à parede dum recipiente. Assegurar-se que não existem gotas de água contida aderentes ao exterior da pipeta ou às paredes internas acima do menisco e que não há bolhas ou espuma da água.
7. Deixar escorrer a água livremente para o recipiente de pesagem, mantendo a pipeta na vertical, com a extremidade encostada à parede interna do recipiente num ângulo de 30°, sem a deixar escorregar. Quando terminar o escoamento visível (o menisco deve permanecer imóvel ligeiramente acima da extremidade), manter a pipeta na mesma posição durante 3 segundos ou o tempo de espera indicado na própria.
8. Terminando o escoamento, deslocar a pipeta na horizontal, quebrando o contacto com o recipiente.
9. Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

#### 7.2.2-4 Picnómetro – 100 mL [30]



**Tabela 7.4 – Características do Picnómetro**

<b>Volume nominal</b>	100 mL
<b>Constituição</b>	Aço Inox
<b>Coeficiente de expansão</b>	$11,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"In"

**Figura 7.4 - Picnómetro aço inoxidável [31]**

1. Pesar o picnómetro (incluindo a tampa, rolha ou cabeça), perfeitamente limpo, seco e vazio.
2. Registar a humidade, pressão e temperatura do ar para se obter a densidade do ar;
3. Colocar o picnómetro numa superfície plana e horizontal e enchê-lo até ao topo;
4. Medir a temperatura da água e regista-la;
5. Colocar a tampa numa rolha, assegurando-se que não ficam aprisionadas quaisquer bolhas de ar.

6. Verificar se a tampa ou rolha ficou bem colocada, não aplicando movimentos de rotação ou pressão elevada. A tampa ou tolha desce devido ao próprio peso, levando a que o excesso de água transborde através do orifício;
7. Manusear o picnómetro o mínimo de tempo possível para evitar qualquer sobreaquecimento que aumente a quantidade de líquido que transborda através do orifício;
8. Remover o excesso de água que transborde através do orifício da tampa ou da rolha, limpando-a com papel absorvente, (tendo o cuidado de evitar que a água suba por capilaridade do interior do picnómetro e seja absorvida pelo papel), deixando o picnómetro cheio exatamente até ao topo do orifício;
9. Pesar o picnómetro com a água e registar o valor da massa. (o picnómetro deve ser pesado imediata e rapidamente, para evitar perdas por evaporação)
10. Retirar uma pequena parte e repetir o procedimento anterior.

#### 7.2.2-5 Bureta Digital – 50 mL [32]



**Figura 7.5 - Bureta Digital [31]**

**Tabela 7.5 – Características da Bureta Digital**

<b>Volume nominal</b>	50 mL
<b>Constituição</b>	Polipropileno
<b>Coefficiente de expansão</b>	$2,4 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"Ex"

1. Tarar o recipiente de pesagem, perfeitamente limpo, seco e vazio;
2. Num recipiente apropriado, que deverá vir juntamente com a bureta, colocar a água com que se vai proceder à calibração e por intermédio do termómetro ler a temperatura e registá-la;
3. Colocar a bureta direita em cima do recipiente de forma a ficar numa posição vertical e que o tubo de enchimento externo fique mergulhado pelo menos  $\frac{2}{3}$  na água;
4. Ligar a bureta e enchê-la com água utilizando as rodas laterais, que fazem o pistão funcionar, tendo atenção se a bureta está na posição de enchimento. Colocar todo o sistema cheio de água de modo a evitar a formação de bolhas;

5. Colocar a bureta na posição de titulação e vaziar a água para o recipiente utilizando as mesmas rodas laterais até ao volume de calibração pretendido, e que é indicado no visor;
6. Utilizar a velocidade de débito indicada no manual o equipamento, caso não esteja indicada utilizar 30 s para doseamento do volume de teste.
7. Antes de se iniciar o débito devem-se desprezar o número de gotas indicadas no manual do instrumento, caso não seja referido deve-se desprezar as primeiras 5 gotas.
8. Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa

#### 7.2.2-6 Seringa – 5mL [32]



F

**Figura 7.6 – Seringa**

**Tabela 7.6 – Características da Seringa**

<b>Volume nominal</b>	5 mL
<b>Constituição</b>	Polipropileno
<b>Coefficiente de expansão</b>	$2,4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
<b>Material</b>	"Ex"

1. Certificar-se que a seringa está perfeitamente limpa, em boas condições e que a mobilidade do êmbolo é normal.
2. Colocar uma pequena quantidade de água (correspondente a aproximadamente 3 amostras) no recipiente de pesagem.
3. Pesar ou tarar o recipiente de pesagem.
4. Num recipiente apropriado colocar a água com que se vai proceder à calibração e, por intermédio do termómetro, ler a sua temperatura e registá-la.
5. Mergulhar a seringa na água e enchê-la, por aspiração de forma a molhar a seringa até ao seu traço de referência. Escoar toda a água contida na seringa, desprezando-a. Mergulhar a seringa novamente na água e enchê-la, por aspiração até ligeiramente acima do traço superior (ou do traço correspondente ao volume que se queira calibrar) e retirar eventuais bolhas de ar.
6. Acertar a ponta do êmbolo com a marca do volume a calibrar e escoar toda a água contida na seringa para o recipiente de pesagem. Caso a seringa seja diferencial o escoamento deverá parar no traço inferior.
7. Pesar o recipiente de pesagem e registar o valor da massa.

## 7.3. Calibração de doseadores de fluidos

### 7.3.1. Procedimento experimental

Utilização do método gravimétrico para determinação do volume escoado e do método dinâmico para a determinação do caudal. Para este procedimento será necessário:

- Balança;
- Termómetro;
- Higrómetro;
- Barómetro;
- Cronómetro;
- Máquina geradora de fluxo;
- Líquido de calibração;
- Recipiente de recolha do líquido.

Neste procedimento as máquinas geradoras de caudal utilizadas foram dispositivos de doseamento de medicamentos. Este ensaio tem como objetivo a determinação do erro, comparando os resultados obtidos com os indicados pelo fabricante. Foram realizadas calibrações a vários caudais distintos utilizando vários modelos e marcas de doseadores de medicamentos (figura 7.7).



**Figura 7.7 - Exemplo da montagem experimental**

Estes ensaios de medição de caudal serviram também para analisar algumas das possíveis soluções de desenvolvimento do Padrão relativamente à recolha de dados e contagem do tempo.

Procedimento experimental padrão:

1. Ligar o aparelho;
2. Medir a temperatura da água e registá-la;
3. Encher a seringa/saco com o líquido de calibração (água ultra pura);
4. Montar saco/seringa com a bomba;
5. Colocar a saída do tubo acima do recipiente de recolha do líquido (balança);
6. Registar a humidade, pressão e temperatura do ar para se obter a densidade do ar;
7. Definir na máquina caudal de doseamento e volume a debitar;
8. Ao caudal definido começar a operação de administração do líquido, deixar o líquido cair no recipiente de recolha durante alguns segundos para eliminar as bolhas de ar existentes no tubo e depois parar o processo;
9. Registar a massa inicial do recipiente;
10. Iniciar o processo de administração e ao mesmo tempo acionar o cronómetro;
11. Após a máquina atingir o volume pretendido, parar o cronómetro.
12. Registar o valor final da massa;

#### 7.3.1-1 *Infusomat®Space*



**Figura 7.8 - Infusomat Space**

O Sistema de Bomba de infusão Volumétrica *Infusomat*, figura 7.8, inclui uma bomba de infusão eletrónica externa e transportável, conjuntos de administração dedicados e acessórios da bomba. O sistema destina-se a utilização com pacientes adultos, pediátricos e neonatais para a administração intermitente ou contínua de fluidos parentéricos ou entéricos através de vias de administração com aprovação clínica. O sistema é utilizado para a administração de medicamentos indicados para terapia de infusão. [33]

Na tabela 7.7 são mostradas as características do dispositivo mais relevantes para o estudo de medição de caudal, adaptado [33]:

<b>Tabela 7.7 - Características <i>Infusomat</i></b>	
<b><i>Infusomat Space + Space line</i></b>	
<b>Gama de caudal</b>	1.6 µL/min - 20 mL/min
<b>Resolução</b>	0,1 mL/h
<b>Precisão</b>	±5%

Neste caso o método de cálculo do volume do caudal foi o mesmo método utilizado para a calibração de material volumétrico, i.e., a folha de Excel.

### 7.3.1-2 *Perfusor<sup>®</sup> Compact S*



**Figura 7.9 - *Perfusor Compact S***

O *Perfusor<sup>®</sup> Compact S*, figura 7.9, trata-se de uma bomba de infusão para seringas portátil: em concordância com IEC/EN 60601-1; é um equipamento adequado à administração de fluidos em terapias de nutrição e infusão, assim como aplicações de cuidados domiciliários [34].

**Tabela 7.8 - Característica do *Perfusor Compact S***

<i>Perfusor Compact S</i>	
<b>Gama de caudal</b>	0,1 mL/min – 999,9 mL/min
<b>Resolução</b>	0,01 mL/h
<b>Precisão</b>	±2,5%

Com este dispositivo foram ensaiadas seringas com capacidades diferentes - 5 mL e 50 mL.

### 7.3.1-2 *Perfusor Compact*



**Figura 7.10 - *Perfusor Compact***

*Perfusor Compact*, a versão anterior da *Perfusor Compact S*, é uma bomba de infusão para seringa que está de acordo com a EN60601-2-24, pontos 2.2.18 e 2.2.23, que é adequado para a doseamento de líquidos, para nutrição e terapia de infusão [35].

**Tabela 7.9 - Característica *Perfusor Compact* [35]**

<i>Perfusor Compact</i>	
<b>Gama de caudal</b>	0,1 mL/min – 99,9 mL/h
<b>Resolução</b>	0,1 mL/h
<b>Precisão</b>	±2,5 %

Os ensaios com esta versão foram efetuados com as seringas de 50 mL. Esta versão ainda não era compatível com as seringas de 5 mL.

### 7.3.1-3 P2000 Syringe Pump



**Figura 7.11 - P2000 Syringe Pump**

Este modelo, da marca IVAC, é mais antigo que os outros e foi projetado para administração precisa de infusão contínua com um modo de operação bastante simples.

**Tabela 7.10 - Especificações P2000 Syringe Pump [36]**

<b>P2000 Syringe Pump</b>	
<b>Gama de caudal</b>	0,1 mL/h - 99.9 mL/h
<b>Resolução</b>	0,1 mL
<b>Precisão</b>	$\pm 2$

Os ensaios com este dispositivo foram efetuados com seringas de 20 mL e 50 mL. Para além do método de cálculo de volume através da folha de Excel, utilizou-se uma primeira versão do método de aquisição contínua de dados e respetivo tratamento através do *LabView*.

Nesta primeira versão do programa não foi efetuado o cálculo de incertezas automático, mas a recolha dos dados foi realizada de forma contínua, diretamente da balança, fazendo um gráfico de massa em relação ao tempo. Depois de selecionados os pontos iniciais e finais, as respetivas massas são convertidas em volume através da equação 2.1 sendo o caudal obtido dividindo a diferença de volume pelo tempo.

## 7.4. Padrão para medição de micro caudais

### 7.4.1. Técnicas gerais

Verificar as condições ambientais antes de iniciar o procedimento experimental. Estas condições devem encontrar-se no seguinte intervalo de valores: Humidade entre 30% e 85%; Temperatura ambiente controlada entre 17 °C e 23 °C; Pressão atmosférica entre 920 hPa e 1080 hPa;

Outro fator importante é a estabilização da temperatura, sendo necessário que a água e o padrão estejam à mesma temperatura. Para garantir esta estabilização é necessário colocar a água que se vai utilizar e o padrão durante 12 horas no Laboratório, previamente à realização do ensaio, para que se atinja o equilíbrio com a temperatura ambiente, adaptado de [30].

O procedimento experimental para o padrão de medição de caudais pelo método gravimétrico necessita ter os seguintes equipamentos:

- Balança;
- Termómetro;
- Higrómetro;
- Barómetro;
- Líquido de calibração;
- Recipiente de recolha do líquido;
- Gerador de fluxo;
- Seringas;
- Balão para a água a utilizar.

Todos estes equipamentos devem estar devidamente calibrados e devem ter as características, incerteza e a resolução adequada ao intervalo de medição.

### 7.4.2. Processo de desarejamento

A água a utilizar no procedimento deve ser submetida ao processo de desarejamento antes de se iniciar os ensaios. Este procedimento consiste em aquecer a água num balão, a uma temperatura constante de 80 °C, durante 30 minutos.

**Nota:** O processo de aquecimento não deve ser feito no mesmo laboratório em que se realizam os ensaios de maneira a não alterar a humidade e temperatura do laboratório.



Seguidamente ao aquecimento deve-se vedar o balão com *parafilm* de forma a evitar entradas de ar e deixar a água a arrefecer até à temperatura ambiente. O processo de arrefecimento pode ser demoroso, podendo levar um dia até atingir a temperatura ambiente. Com a água à temperatura ambiente, colocar o balão com a água em banho de ultra-som durante 5-10 minutos.

Depois deste processo a água está pronta a utilizar para o ensaio.

#### **7.4.3. Procedimento experimental**

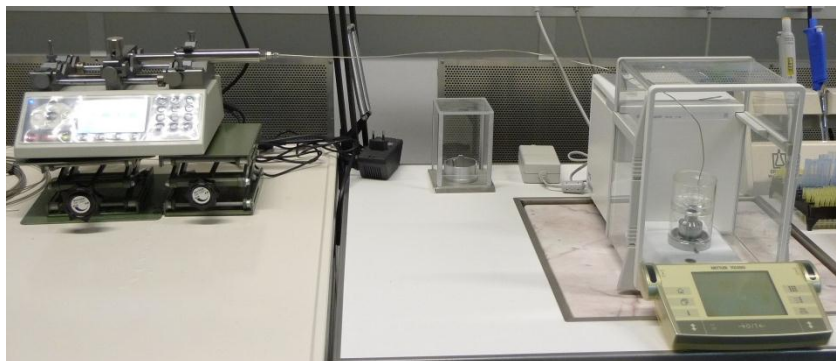
1. Ligar o programa de aquisição de dados;
2. Verificar as condições ambientais (temperatura, ambiente, humidade) e registar nos respetivos campos do sistema de aquisição de dados;
3. Medir a temperatura da água e registá-la;
4. Ligar a máquina geradora de fluxo (seringa infusora);
5. Selecionar da biblioteca ou indicar, na máquina, a seringa a utilizar no procedimento;
6. Selecionar o modo de enchimento, “*withdraw*”, do dispositivo e iniciar o enchimento da seringa. Este enchimento deve ser feito a uma velocidade constante e não muito rápido para evitar a entrada de ar no tubo e seringa;
7. Depois de encher a seringa, mudar o dispositivo para o modo infusão, “*infusion*” e fazer a purga durante 1 min para eliminar o ar na seringa e tubo;
8. Escoar algum líquido para o recipiente de recolha para molhar o tubo;
9. Repetir os pontos 6 a 8 até o padrão estar todo em carga;
10. Quando o padrão estiver em carga pode-se iniciar o processo de medição;
11. Escolher o caudal e o volume a escoar;
12. Iniciar o processo de medição, carregando no botão medir do programa;
13. Iniciar a infusão;
14. Parar a aquisição de dados quando a infusão parar;
15. Selecionar no programa as unidades pretendidas para o caudal;
16. Selecionar no gráfico o intervalo de dados pretendido;
17. Gravar obtidos.

#### **7.4.4. Ensaios realizados**

Antes dos ensaios experimentais com montagem final realizaram-se alguns ensaios apenas com a seringa infusora que irá ser usada no sistema padrão, Nexus 3000, de forma a verificar o seu funcionamento e o nível de precisão do instrumento. Estes ensaios servem ainda

para comparar o padrão de calibração com os padrões de trabalho, i.e, as máquinas hospitalares que foram previamente ensaiadas.

A montagem experimental dos primeiros ensaios, pode ser observada na figura 7.12. Estes ensaios foram realizados com as seringas de 20 mL e 5 mL, de aço inox, da *Chemys*, seringas que serão usadas no sistema padrão. Em ambas as seringas foi usado o tubo de plástico utilizado nos outros ensaios experimentais e o tubo de aço inox, de forma a comparar resultados com diferentes tipos de tubo.



**Figura 7.12 - Montagem experimental**

Finalizados os ensaios iniciais foi montado o sistema padrão no LVO. O sistema padrão de medição de caudais foi posteriormente ensaiado e validado a distintos caudais: 10 mL/min, 3 mL/min, 1 mL/min, 330  $\mu$ L/min, 100  $\mu$ L/min e 33  $\mu$ L/min. A montagem experimental final é mostrada na figura 7.13.



**Figura 7.13 - Montagem final**

Nesta fase os ensaios do Sistema Padrão foram realizados com uma seringa de cada vez e não com o funcionamento de 2 seringas em paralelo de forma a avaliar qual a melhor seringa. Posteriormente a análise de resultados foi encomendada a segunda seringa de forma a montar e testar o Sistema com o funcionamento das seringas em paralelo.

## 8. ANÁLISE DE RESULTADOS

### 8.1. Estudo da evaporação

O estudo da evaporação foi realizado através da análise do volume evaporado durante um determinado período de tempo. Foram escolhidos vários volumes nominais o tempo máximo do ensaio não excedeu a uma hora. Durante o ensaio foram registados os valores da massa a 1 minuto, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos de ensaio.

Determinando a diferença de massa inicial e a massa registada depois de um determinado período de tempo obteve-se a quantidade de massa evaporada. Foi então feita a conversão desse valor de massa para volume usando a eq. 2.1 calculando depois a percentagem evaporada relativamente ao volume inicial. As tabelas da recolha de dados estão no Anexo E.

Estes ensaios são realizados em modo estático sendo o caudal estimado dividindo o volume ainda existente no copo pelo tempo de ensaio. Este caudal é depois associado ao volume evaporado durante esse mesmo tempo.

A balança tem a possibilidade de usar dois recipientes distintos: o copo 1 com capacidade de 6 mL e o copo 2 com capacidade de 12 mL. O estudo foi feito para ambos os copos mas são analisados apenas os resultados do copo 1, sendo que foi o utilizado nos ensaios uma vez que o copo 2 sendo mais pesado tira capacidade de medição da balança. Os resultados do copo 2 encontram-se no Anexo E.

Na tabela 8.1 apresentam-se os resultados finais obtidos relativos ao estudo da evaporação.

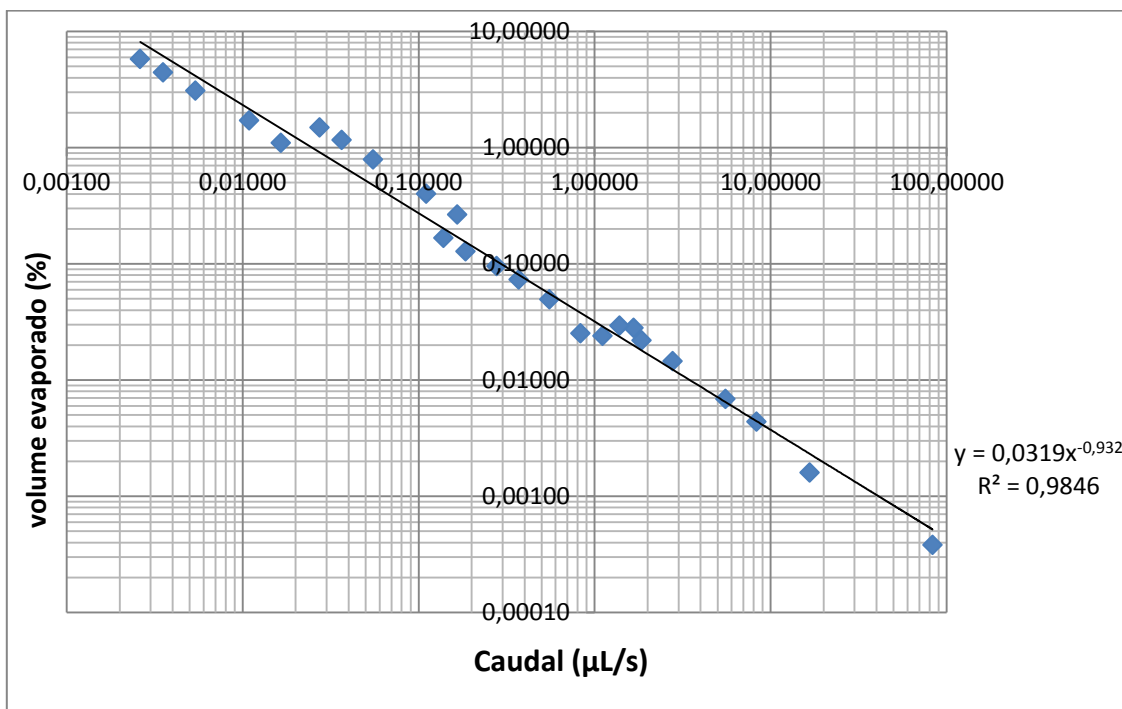
**Tabela 8.1 - Resultados do estudo da evaporação para o copo 1**

<b>Caudal (μL/s)</b>	<b>Volume evaporado (%)</b>
83,3332	0,00038
16,6666	0,00160
8,3333	0,00438
5,5554	0,00688
2,7776	0,01448
1,8516	0,02196
1,6664	0,02800
1,3887	0,02930
1,1108	0,02400
0,8331	0,02520
0,5553	0,04920
0,3701	0,07330
0,2775	0,09530
0,1849	0,12740
0,1664	0,26500
0,1386	0,16720
0,1108	0,40000
0,0552	0,79100
0,0367	1,16100
0,0274	1,48900
0,0165	1,10000
0,0109	1,71000
0,0054	3,08000
0,0035	4,44000
0,0026	5,79000

Da análise da tabela verifica-se que a taxa de evaporação, embora nem sempre com um comportamento linear, sobe à medida que o caudal diminui. Este resultado era previsível sendo que com um menor caudal o volume escoado por intervalo de tempo é menor e o ar dentro da *evaporation trap* fica menos saturado e com mais capacidade para absorver as partículas de água.

Verifica-se que a *evaporation trap* é boa solução, uma vez que a evaporação raramente ultrapassa 1%. No entanto este valor deverá ser corrigido nos dados obtidos sempre que possível para garantir uma maior exactidão das medidas.

O gráfico 8.1 representa a variação do volume evaporado em percentagem relativamente ao caudal para o copo 1. A escala do gráfico é apresentada em modo logarítmico para uma melhor perceção do comportamento deste fenómeno.



**Gráfico 8.1 - Variação do volume evaporado consoante o caudal para o copo 1**

Foram feitas sucessivas aproximações até se obter um coeficiente de ajuste  $r^2$  o mais próximo possível do valor 1, sendo que quanto mais próximo de 1 mais fiável e rigorosa é a aproximação feita. A aproximação com o melhor coeficiente de ajuste foi uma aproximação potencial com a forma:

$y = 0,0319x^{-0,932}$  onde  $y$  representa o volume evaporado em percentagem e o  $x$  o caudal nominal em  $\mu\text{L/s}$ .

As correções à evaporação durante o trabalho foram feitas com estes valores.

## 8.2. Calibração de material volumétrico

No início da formação em Metrologia foi realizado um treino de calibração de material volumétrico, de forma a se obter experiência de trabalho com o método gravimétrico. Esse treino consistiu na realização de ensaios de calibração de material volumétrico variado. Esta calibração foi realizada no início e no fim do estágio, de forma a avaliar a reprodutibilidade do operador. Os resultados das calibrações são apresentados na tabela 8.2.

**Tabela 8.2 - Calibração do material volumétrico**

	Data	Valor Médio (mL)	Incerteza expandida (mL)
<b>Picnómetro de Alumínio 100 mL</b>	29-Fev2012	99,980	0,004
	27-Jul2012	99,986	0,002
<b>Balão 50 mL</b>	1-Mar2012	50,026	0,007
	31-Jul2012	50,019	0,004
<b>Pipeta graduada 10 mL</b>	1-Mar2012	10,020	0,007
	30-Jul2012	10,028	0,006
<b>Proveta 25 mL</b>	2-Mar2012	24,971	0,007
	1-Ago2012	24,986	0,006
<b>Bureta Digital 50 mL</b>	2-Mar2012	49,986	0,012
	27-Jul2012	50,023	0,007
<b>Seringa de 5 mL</b>	2-Mar2012	5,034	0,017
	30-Jul2012	5,045	0,012

Um dos parâmetros que tem influência no cálculo da incerteza do volume pelo método gravimétrico é o operador. Analisando os resultados obtidos observa-se, o que era esperado; com o aumento da experiência de calibração por gravimetria existe uma redução da incerteza do ensaio sem alterar muito o volume médio obtido, ou seja a reprodutibilidade melhorou ao longo do tempo.

Na maioria dos casos o aumento do volume não ultrapassa o valor da incerteza, o que significa que os resultados são compatíveis.

### 8.3. Calibração de doseadores de fluídos

Neste capítulo apresentam-se os resultados dos vários ensaios realizados com doseadores de medicamentos, fazendo uma avaliação do erro obtido experimentalmente e do erro indicado pelo fabricante do dispositivo.

Nesta fase o registo e tratamento de dados é efetuado com a folha de cálculo do Excel usada na calibração de material volumétrico, Anexo D. Para garantir se ter valores precisos, rigorosos e com uma boa repetibilidade realizou-se 5 ensaios para cada caudal.

Através dos 5 ensaios o cálculo do volume é determinado pela eq. 2.1 e o caudal obtido pela eq. 2.2 sendo o tempo cronometrado manualmente. O cálculo da incerteza expandida é determinado relativamente ao volume debitado através da eq.5.26.

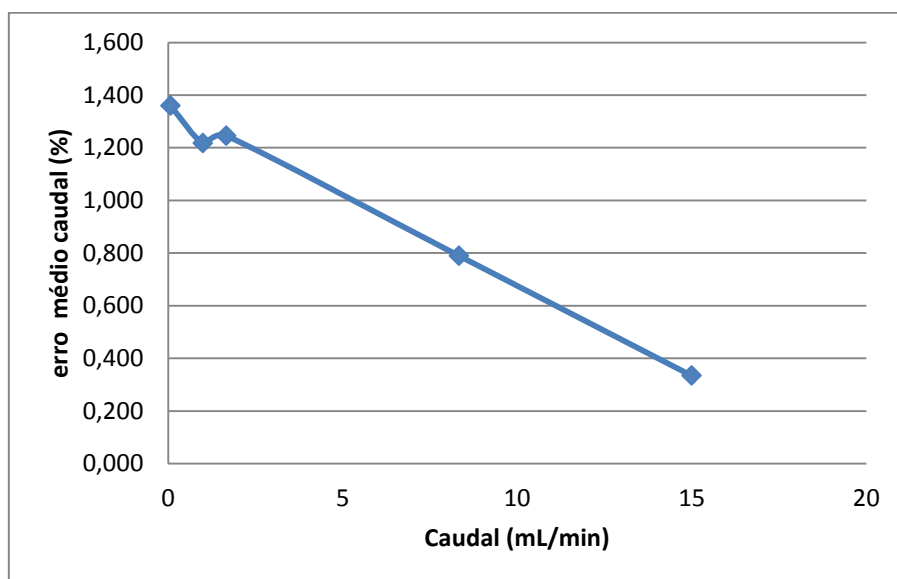
Os valores apresentados já estão corrigidos relativamente à evaporação. Em alguns casos podem ser apresentadas médias ou apenas parte dos dados registados sendo que a totalidade dos dados são apresentados no Anexo F.

#### 8.3.1. *Infusomat Space*

O primeiro dispositivo ensaiado foi a bomba volumétrica *Infusomat Space*. Os ensaios foram realizados com diferentes caudais e volumes escoados. Na tabela 8.3 apresenta-se uma média dos valores obtidos para o mesmo caudal.

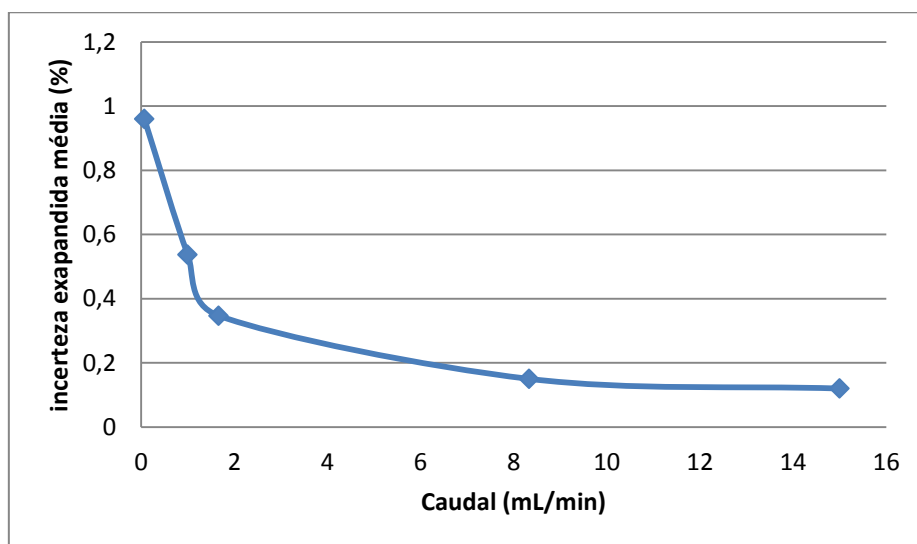
**Tabela 8.3 - Resultados *Infusomat Space***

<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Erro médio caudal (%)</b>	<b>Erro médio volume (%)</b>	<b>Incerteza expandida média (%)</b>
<b>0,066</b>	1,359	1,359	0,96
<b>1,000</b>	1,217	1,049	0,537
<b>1,666</b>	1,245	1,490	0,347
<b>8,333</b>	0,789	0,823	0,150
<b>15,000</b>	0,334	0,869	0,120



**Gráfico 8.2 - Variação do erro relativo do caudal nominal**

É esperado que o mesmo dispositivo dê sempre um erro aproximadamente igual independente do valor do caudal escolhido. Analisando o gráfico 8.2 verifica-se que o erro relativamente ao caudal nominal diminui à medida que aumenta o valor do caudal, devido ao aumento instabilidade do escoamento a menor velocidade. O erro do dispositivo situa-se na gama do 1% o que é bastante bom e fica dentro da precisão,  $\pm 5\%$ , indicada pelo fabricante.



**Gráfico 8.3- Variação da Incerteza expandida relativamente ao caudal**

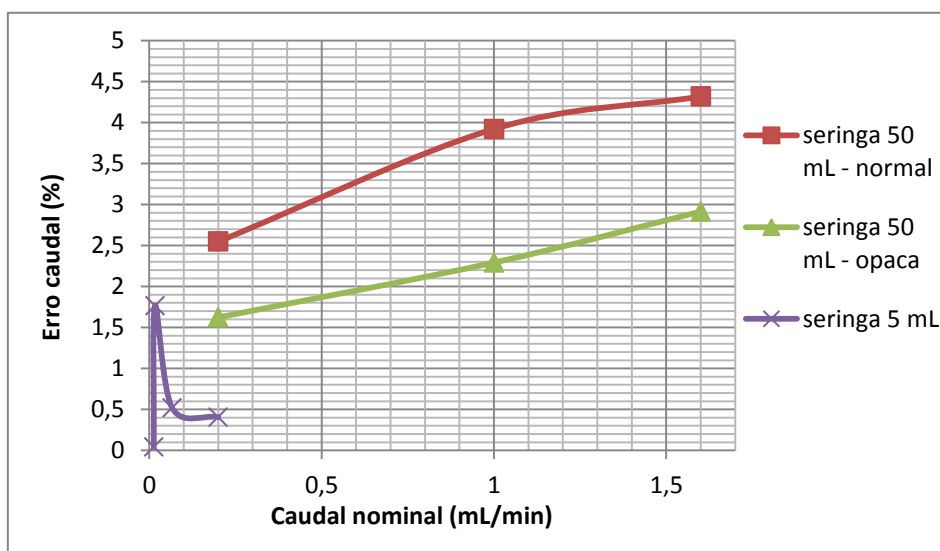
Pela análise do gráfico 8.3 verifica-se que a incerteza tem o comportamento esperado, ou seja diminui com o aumento do caudal devido à instabilidade da medição de volumes muito pequenos, o que torna a repetibilidade pior e consequentemente aumenta a incerteza da medição.



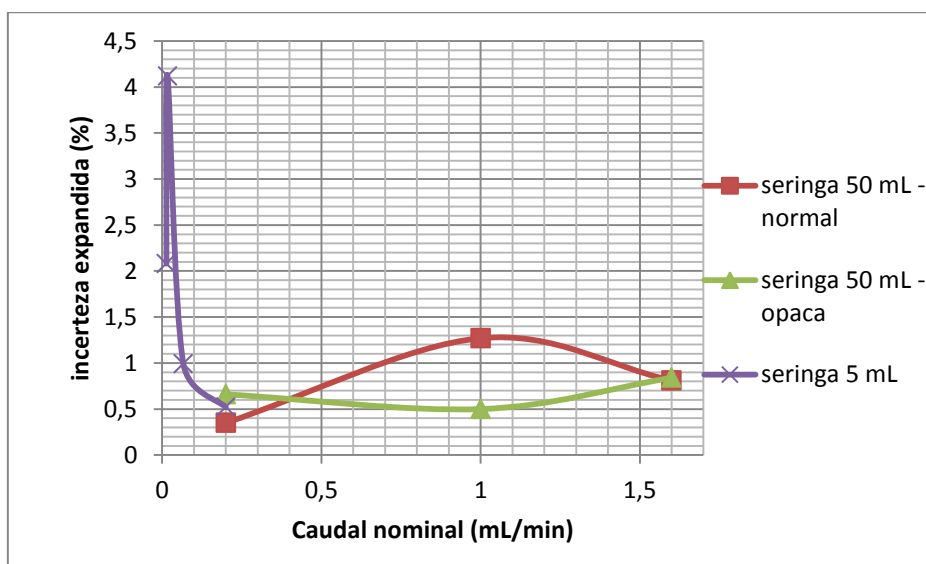
### 8.3.2. *Perfusor Compact S – 1*

A *Perfusor Compact S* foi o primeiro doseador de medicamentos a ser calibrado. Da vasta gama existente de seringas foram usadas nestes ensaios as seringas de 50 mL e 5 mL.

Os resultados do erro de caudal obtidos e das incertezas expandidas são mostrados no gráfico 8.4 e no gráfico 8.5, respetivamente:



**Gráfico 8.4 - Variação do erro relativo do caudal nominal**



**Gráfico 8.5 - Variação da Incerteza expandida relativamente ao caudal**

Da análise dos resultados verifica-se que o comportamento do erro relativamente ao caudal obtido nas seringas de 50 mL é o contrário do que se esperava, uma vez que cresce com o aumento do caudal. Seria expectável que, devido à instabilidade do caudal, o erro fosse maior para caudais mais baixos.

A nível de incertezas expandidas obtidas, a variação deste valor para as seringas de 50 mL também é irregular. Esta variação por vezes crescente do erro está diretamente relacionada com a cronometragem manual do tempo e com a queda da última gota. De facto, durante os ensaios observou-se, em alguns casos, que já depois da seringa infusora ter parado, caía uma gota. Esta gota muitas vezes caía antes de se registar o valor da massa indicado pela balança sendo que adulterava o valor real do escoamento definido. O peso da gota é de 8-10 mg o que equivale a cerca de 0,01 mL e corresponde a um erro aproximado de 1%. O cálculo do caudal é determinando com a relação da variação de volume em relação ao tempo sendo o tempo um parâmetro importante em que um erro de contagem provoca um erro grande, cerca de 2% por segundo, no valor do caudal. O tempo de escoamento diminui à medida que o caudal aumenta o que torna a cronometragem mais difícil e com menos precisão devido ao tempo de resposta do operador.

A incerteza é obtida relativamente ao volume, sendo que a repetibilidade dos 5 ensaios tem grande influência neste cálculo. A queda da gota, erro aleatório, é causa dos maus valores da incerteza porque caindo esta gota a medida real é alterada e consequentemente também a repetibilidade.

Em relação ao funcionamento do dispositivo com a seringa 5 mL verifica-se que, com exceção do valor obtido no ensaio para o primeiro caudal, uma variação mais normal tanto do erro como da incerteza.

Comparando os resultados obtidos observa-se que a maioria dos valores obtidos nas seringas de 50 mL estão acima do indicado pelo fabricante. Estes erros são devidos as causas já referidas como a aquisição de dados manualmente.

### 8.3.3. *Perfusor Compact S – 2*

Uma segunda seringa infusora, do mesmo modelo, foi requisitada para realizar novos ensaios com as mesmas seringas de 50 mL.

Os ensaios foram feitos com caudais menores que os escolhidos anteriormente para averiguar a resposta da seringa infusora com caudais mais pequenos.

**Tabela 8.4 - Resultados Perfusor Compact S -2 com as seringas de 50 mL**

Seringa normal				Seringa opaca		
Caudal (mL/min)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
0,00333	6,731	10,309	4,69	4,766	4,872	0,04
0,008333	1,199	1,444	2,00	0,907	0,91	1,62

Verifica-se, analisando a tabela 8.4, que o valor do erro aumenta consoante a diminuição do caudal embora exista uma grande discrepância entre valores. Esta discrepância de valores deve-se ao facto de nos ensaios com o caudal de 0,0033 a ultima gota não cair em alguns ensaios. Verifica-se ainda que para todos os ensaios com as Perfusor Compact S os valores calculados com a seringa opaca são sempre melhores do que os calculados com a seringa normal.

#### 8.3.4. *Perfusor Compact*

Depois dos ensaios experimentais realizados com a *Perfusor Compact S*, foi ensaiada a *Perfusor Compact*, que é o modelo anterior.

Os resultados dos vários ensaios realizados estão apresentados na tabela 8.5:

**Tabela 8.5 - Resultados Perfusor Compact com as seringas de 50 mL**

Seringa normal				Seringa opaca		
Caudal (mL/min)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
<b>0,008333</b>	4,843	4,847	0,92	5,510	5,518	1,41
<b>0,200</b>	3,527	3,553	0,05	1,728	1,715	0,37
<b>1,000</b>	2,095	2,285	0,29	1,353	0,965	2,92

Com o realizar de mais ensaios a experiência de cronometragem do operador melhorou e o tempo de reação diminuiu. Essa melhoria traduziu-se na redução da maioria dos valores da incerteza e do erro. O erro obtido aquando da utilização das seringas de 50 mL é um valor dentro dos valores esperados; mesmo assim com alguns resultados ainda acima da precisão de  $\pm 2,5$  % da máquina.

A discrepância entre os valores obtidos e os valores esperados deve-se ao erro causado pelo operador na cronometragem do tempo. O facto de o tubo ser de plástico também é um fator que pode influenciar a medição por ser flexível, o que provoca várias curvas ao longo do tubo e consequentemente perdas de carga e variações de velocidade do escoamento ao longo do circuito. Esses parâmetros influenciam também as incertezas, que em alguns casos têm valores elevados.

Nas especificações dos dispositivos, que podem ser consultadas nos manuais [34] e [35], é indicado que a precisão do instrumento foi verificada com ensaios de duração iguais ou superiores a 1h e com o volume de escoamento igual ou superior a 2 mL. O ensaio mais longo realizado foi de 30 min, sendo que o volume debitado na maioria das vezes foi inferior a 2 mL.

Este fator pode ser aquele que maior influência tem na determinação da precisão do dispositivo, uma vez que as condições experimentais usadas pelo fabricante e nestes ensaios não são as mesmas. Recomenda-se que, de futuro, sejam repetidos os ensaios com tempo de duração indicado pelo fabricante, de forma a determinar a influência deste parâmetro no resultado final.

### 8.3.5. *P2000 Syringe Pump*

A *P2000 Syringe Pump* é um dispositivo mais antigo do que os dispositivos apresentados anteriormente. Nesta fase foi testado o programa de aquisição e tratamento de dados, que recolhe a massa e o tempo de forma contínua e automática. Foram efetuadas várias medidas para cada caudal (Tabela 8.6), tendo os dados sido recolhidos pelo programa de aquisição e de modo manual (tabela 8.6). Para a seringa de 20 mL foram realizados ensaios com 3 caudais diferentes, sendo os resultados apresentados na tabela seguinte:

**Tabela 8.6 - Resultados da *P2000 Syringe Pump* com a seringa de 20 mL**

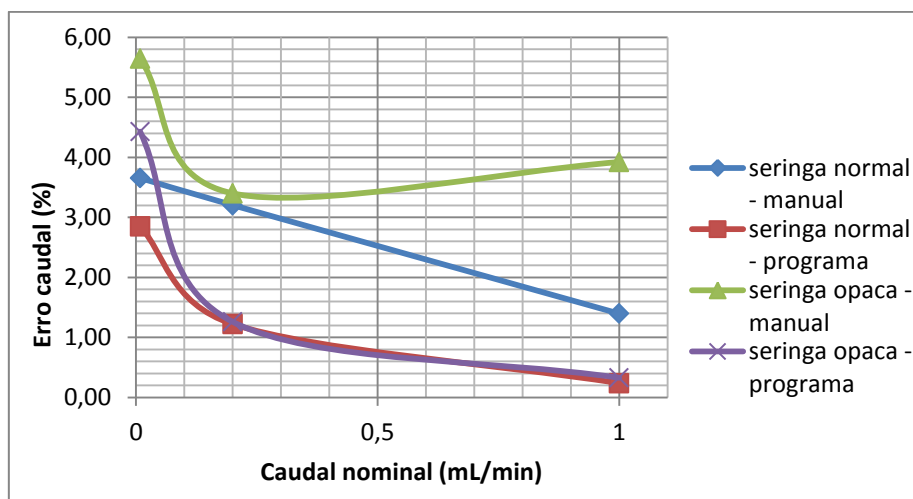
Caudal (mL/min)	Manual		Programa	
	Erro Caudal (%)	Desvio padrão	Erro Caudal (%)	Desvio padrão
<b>0,016</b>	4,956	6,922E-06	1,704	9,950E-05
<b>0,033</b>	1,120	4,718E-04	0,718	1,360E-04
<b>0,060</b>	2,242	5,821E-04	0,223	3,621E-05

Uma vez que esta primeira versão do programa de aquisição de dados automática não faz o cálculo da incerteza, a forma escolhida para avaliar a fiabilidade, rigor e repetibilidade das medições foi o desvio padrão. Para cada caudal foram feitas 5 medições sendo o desvio padrão determinado a partir dessas medidas.

Como era esperado observa-se um decréscimo do erro nas medições obtidas por registo automático através do programa. Verifica-se também que o desvio padrão associado às medidas obtidas através do programa é melhor do que o desvio padrão das medidas obtidas manualmente, o que era previsível sendo que o registo automático confere aos dados uma maior precisão e rigor de registo. Esta precisão significa uma melhor repetibilidade de valores para ensaios com o mesmo caudal.

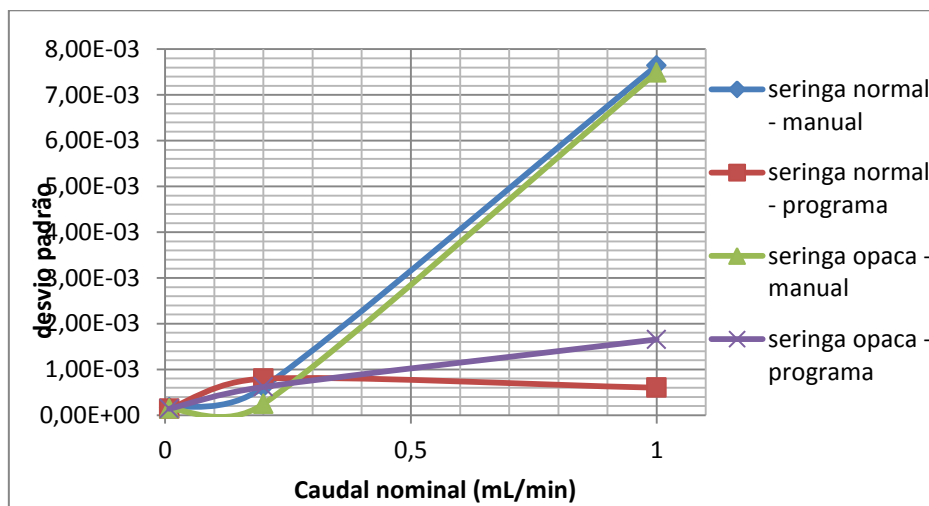
A aquisição automática de dados permite selecionar os dados mais estáveis dentro de cada ensaio, com a possibilidade de desprezar as gotas que caem a mais no final do escoamento. Esta seleção de dados possibilita ter uma gama de valores com mais precisão e rigor diminuindo também o valor da incerteza associada à medição, eliminando o efeito da gota e tempo de resposta do operador na cronometragem manual.

No caso do doseador em funcionamento com as seringas de 50 mL o decaimento dos erros obtidos, relativamente ao caudal, com o registo automatizado mantém-se como se pode observar no gráfico 8.6, principalmente para caudais nominais maiores ou iguais 0.2 mL/min. Em paralelo, verifica-se que os erros de caudal são agora mais semelhantes quer para o caso da seringa opaca quer para o caso de ser utilizada uma seringa normal.



**Gráfico 8.6 - Variação do erro relativamente ao caudal nominal (seringas 50 mL)**

No gráfico 8.7 confirma-se também, através do desvio padrão dos ensaios com as seringas de 50 mL, a melhor exatidão e precisão usando um sistema automático de aquisição de dados.

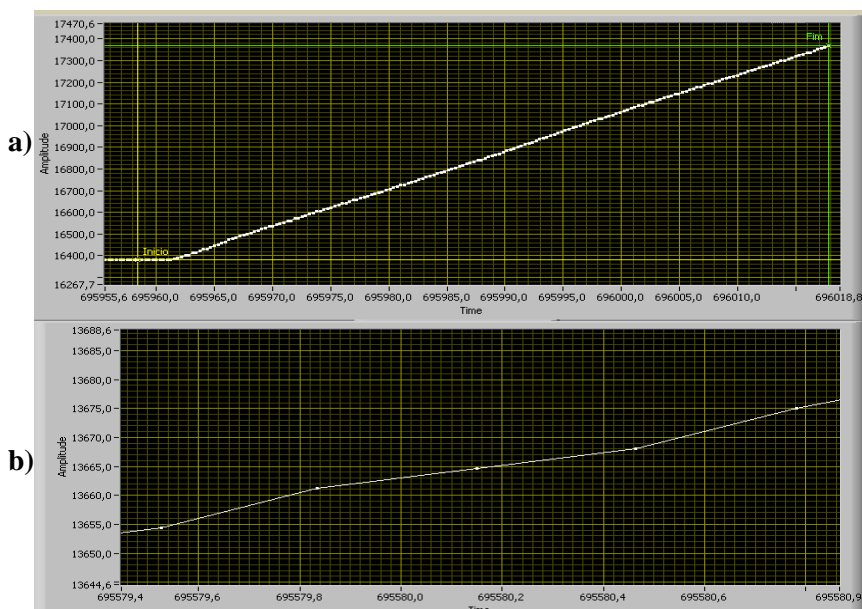


**Gráfico 8.7 - Variação do desvio padrão relativamente ao caudal nominal (seringas 50 mL)**

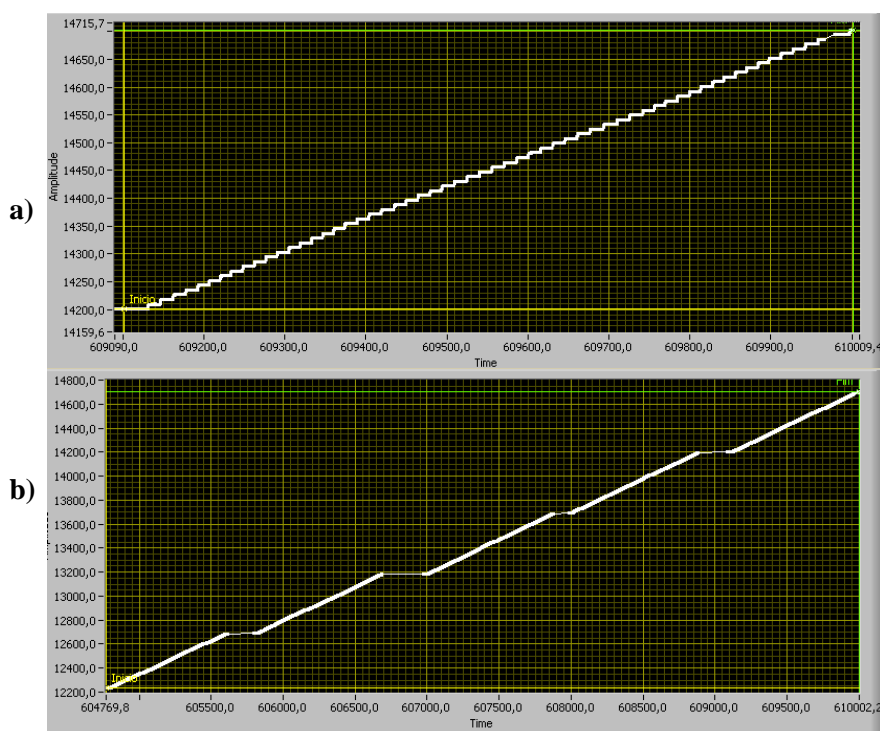
A precisão indicada pelo fabricante para este aparelho é de 2% [36]. Verifica-se que com o sistema de aquisição de dados o valor do erro varia entre 0-1,7% para a seringa de 20 mL o que está de acordo com as especificações, embora no caso das seringas de 50 mL entre os 0-5%.

### Avaliação da queda da gota

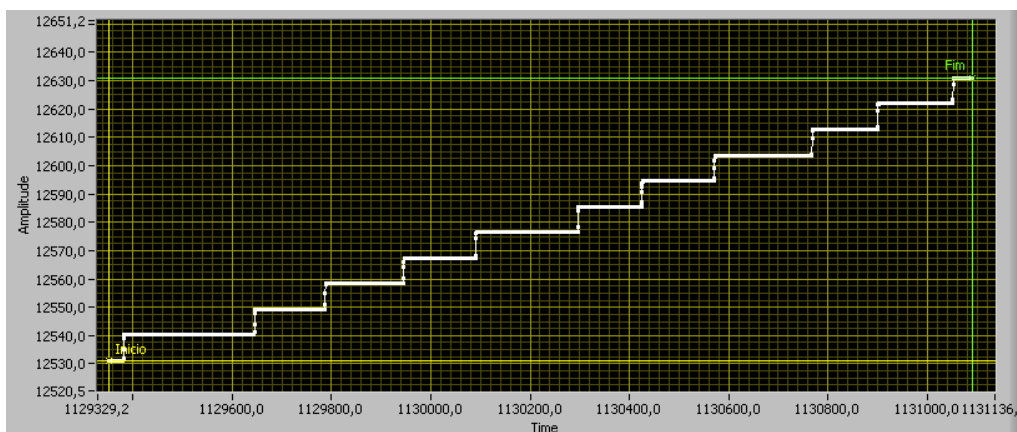
O programa de aquisição de dados automático permite a visualização do gráfico da evolução da massa, medida na balança, ao longo do tempo (gráficos 8.8-8.10). O gráfico permite analisar com mais detalhe a influência que a queda da gota tem no procedimento experimental.



**Gráfico 8.8 - a) Escoamento b) pormenor do espaçamento entre gotas com caudal de 60 mL/h. Eixo horizontal – tempo (s). Eixo vertical - massa (mg)**



**Gráfico 8.9 –a) Escoamento e b) do espaçamento entre gotas com caudal de 2mL/h. Eixo horizontal – tempo (s). Eixo vertical - massa (mg)**



**Gráfico 8.10 – Escoamento com caudal de 0,2mL/h. Eixo horizontal – tempo (s). Eixo vertical - massa (mg)**

Analisando os gráficos verifica-se, como era esperado, que o escoamento é mais uniforme para caudais mais elevados uma vez que a velocidade do escoamento é maior e a gota cai mais depressa e com menos espaçamento.

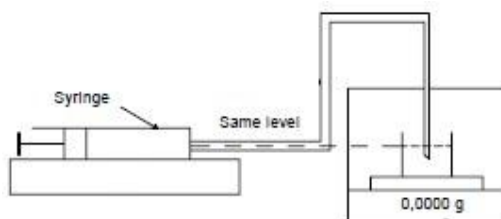
Verifica-se ainda que a queda da gota tem uma estabilização rápida e pouco altera a medida da massa visto que a altura entre a saída do tubo e o fundo do recipiente de recolha é muito pequena. Esta diferença de altura não permite que a gota atinga uma velocidade muito grande o que permite que as medidas tenham uma perturbação mínima. Embora esta perturbação em termos de força na balança não seja grande, durante o escoamento o tempo de queda da gota altera-se, uma vez que o volume do recipiente de recolha vai aumentando fazendo diminuir a diferença de altura entre a saída do tubo e a superfície do fluido. Esta diferença de tempo de queda embora em alguns casos seja apenas de milésimos de segundo provoca erros na aquisição de tempo que consequentemente aumentam a incerteza da medição.

Grande parte destes problemas relacionados com a gota podem ser resolvidos mergulhando a ponta do tubo no recipiente de recolha. Para tal é preciso um mecanismo de suporte que mantenha o tubo fixo e mergulhado no copo de forma a que as leituras na balança sejam estáveis. Com esta solução diminui o volume máximo doseado no copo mas é expectável que permitia ter um registo gráfico do escoamento mais linear e estável sem as perturbações causadas pela queda da gota.

## 8.4. Procedimento padrão de calibração de doseadores de fluidos

Devido à inexistência de um mecanismo que mantivesse o tubo de plástico fixo e ao tempo de disponível para realização do trabalho o procedimento usado nos ensaios anteriores nem sempre foi realizado segundo os requisitos sugeridos em IEC 60601-2-24 [37]. O tempo de ensaio sugerido era demasiado longo para se conseguir realizar todos os ensaios e estudos pretendidos.

Durante as calibrações de doseadores foram sendo feitas correcções e melhorias ao projeto sendo que nesta fase desenvolveu-se um procedimento padrão, segundo o procedimento descrito em [37]. A saída da seringa deve estar ao mesmo nível que a ponta da seringa, figura 8.4, e o tempo de ensaio deve ser superior a uma hora para permitir a estabilização do caudal. Neste procedimento os valores usados para efeitos de medições e calibrações devem ser recolhidos apenas depois da primeira hora de ensaio.



**Figura 8.1 - Montagem experimental para calibração de doseadores de fluidos, adaptado [37]**

Foram então realizados dois ensaios experimentais com a duração de duas horas com a Perfusor Compact S – 1 de forma a avaliar a influência do tempo de ensaio nas medições. O ensaio experimental foi realizado com a seringa de 50 mL (normal) e a de 5 mL para um caudal de 1 mL/h. O registo e tratamento de dados foram realizados através do programa de aquisição de dados automático escrito em *LabView*.

Os resultados experimentais são apresentados na tabela 8.7.

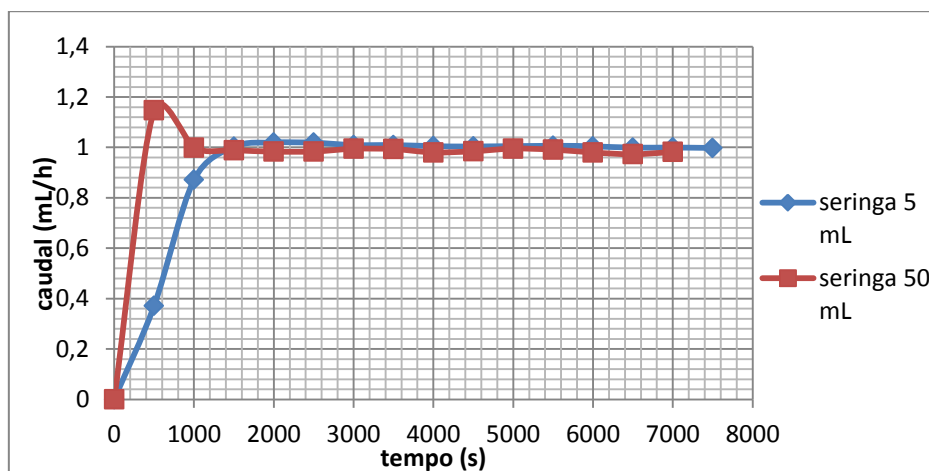
**Tabela 8.7 - Resultados dos ensaios com a ponta mergulhada**

Caudal nominal	Seringa	Caudal obtido mL/h	Erro (%)	Incerteza combinada mL/h	Incerteza expandida	
					mL/h	(%)
1 mL/h	50 mL	0,9839	1,6063	5,7687E-04	1,1500E-03	0,1169
		0,9888	1,1248	1,0500E-03	2,1000E-03	0,2124
		0,9835	1,6454	8,3638E-04	1,6700E-03	0,1698
	5 mL	1,0068	0,6820	1,7100E-03	3,4200E-03	0,3397
		0,9988	0,1193	2,0600E-03	4,1300E-03	0,4135
		0,9989	0,1126	2,0600E-03	4,1300E-03	0,4135



Observa-se com este procedimento experimental o valor do erro e da incerteza é melhorado. Esta melhoria deve-se ao fato de que os valores são registados após um tempo de ensaio que permite ter um caudal mais estável.

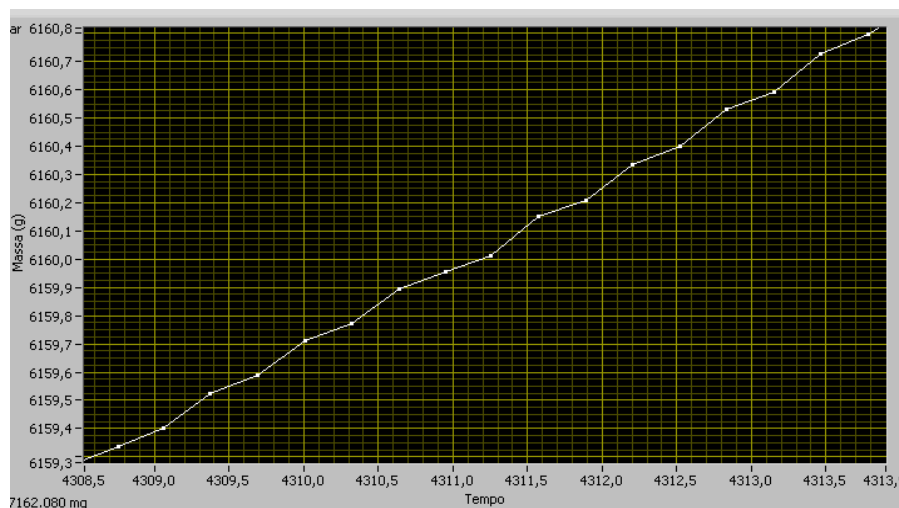
No gráfico abaixo é mostrado o tempo de estabilização para um caudal de 1 mL/h.



**Gráfico 8.11 - Tempo de estabilização para caudal de 1 mL/h**

Analisando o gráfico observa-se que para este caudal o tempo de estabilização é de cerca de 20 minutos. Este gráfico confirma que o tempo de ensaio pode influenciar a medição uma vez que ensaios curtos podem não permitir a estabilidade necessária ao escoamento o que depois é expresso em erros e incertezas maiores que as esperadas. Em princípio caudais mais lentos demoram mais a estabilizar que os caudais mais rápidos.

No gráfico 8.12 é apresentando parte do escoamento para o caudal de 1 mL/h



**Gráfico 8.12 - Escoamento para um caudal de 1 mL/h. Eixo horizontal – tempo (s). Eixo vertical - massa (g)**

No gráfico é possível observar que a ponta mergulhada permite ter um registo gráfico do escoamento mais linear e estável sem as perturbações causadas pela queda da gota. Esta estabilidade no escoamento traduz-se também na melhoria dos resultados obtidos por este método.

De futuro o procedimento experimental de doseadores de fluidos deve ser o sugerido em IEC 60601-2-24 [37] de forma obter-se resultados com mais rigor, precisão e uma menor incerteza associada.

## 8.5. Padrão para medição de micro caudais

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios experimentais com a seringa infusora *Nexus 3000* e com a montagem final do sistema padrão. Foram realizados 2 a 3 ensaios para cada valor de caudal (tabela 8.7), de forma a avaliar a repetibilidade do padrão. Nesta fase a determinação da incerteza combinada e expandida é realizada usando a equação 5.39 e 5.40 respetivamente, sendo o caudal calculado através da equação 4.1.

Observou-se que, nos primeiros ensaios, apesar do tubo se encontrar em carga, ainda existe algum ar no tubo e na seringa pelo que se conclui que o sistema demora alguns segundos a estabilizar. Os primeiros ensaios depois do enchimento da seringa foram sempre desprezados. Nos restantes ensaios os pontos iniciais, em que o escoamento se apresentava mais instável, foram sempre desprezados.

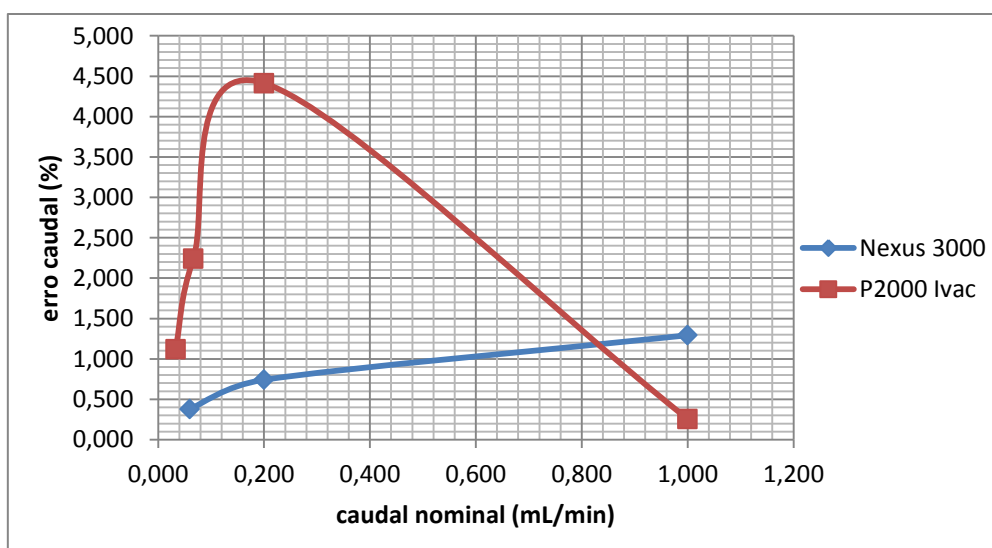
**Tabela 8.8 – Resultados dos ensaios experimentais com a Nexus 3000 usando tubagem de plástico**

	Caudal nominal mL/min	Caudal obtido mL/min	Erro (%)	Incerteza combinada mL/min	Incerteza expandida	
					mL/min	(%)
Seringa 5 mL	0,06	0,0613	2,1742	6,9280E-05	1,3859E-04	0,2261
		0,0623	3,8102	6,9270E-05	1,3858E-04	0,2225
	0,2	0,2055	2,7445	2,3097E-04	4,6205E-04	0,2249
		0,2054	2,6955	2,3100E-04	4,6211E-04	0,2250
		0,2053	2,6685	2,3095E-04	4,6202E-04	0,2250
	1	1,0180	1,7950	5,7751E-04	1,1600E-03	0,1140
		1,0154	1,5430	5,7796E-04	1,1600E-03	0,1142
		1,0270	2,6970	5,7794E-04	1,1600E-03	0,1130
	5	5,0270	0,5404	2,9500E-03	5,9100E-03	0,1176
		5,0392	0,7836	2,9400E-03	5,8800E-03	0,1167
		5,0648	1,2962	2,9900E-03	5,9700E-03	0,1179
Seringa 20 mL	0,06	0,0598	0,2812	6,9290E-05	1,3861E-04	0,2317
		0,0597	0,4763	6,9300E-05	1,3863E-04	0,2322
	0,2	0,1986	0,7135	2,4911E-04	4,9834E-04	0,2510
		0,1984	0,8030	2,3083E-04	4,6211E-04	0,2329
		0,1986	0,7080	2,3084E-04	4,6181E-04	0,2326
	1	0,9870	1,2963	5,7770E-04	1,1600E-03	0,1175
		0,9774	2,2555	5,7781E-04	1,1600E-03	0,1187
		1,0033	0,3250	5,7765E-04	1,1600E-03	0,1156
	5	4,8744	2,5128	2,9500E-03	5,0900E-03	0,1044
		4,8772	2,4570	2,9200E-03	5,8500E-03	0,1199
		4,8985	2,0302	2,9600E-03	5,9200E-03	0,1209

Da análise de resultados verifica-se que o dispositivo apresenta uma boa repetibilidade de resultados e um erro e uma incerteza que não ultrapassa os 2.7% e os 0,25% respetivamente. Apenas num caso o erro de caudal foi de 3.8%. Estes resultados confirmam que este dispositivo foi uma boa solução escolhida para integrar o sistema padrão.

Verifica-se ainda que o erro de caudal calculado, para qualquer dos valores de caudal imposto, para a seringa de 5 mL, foi sempre superior, i.e., a seringa escoaria sempre um pouco mais de volume do que o caudal imposto. No caso da seringa de 20 mL, observa-se o contrário, isto é, para qualquer dos caudais estudados, o erro de caudal calculado é, salvo uma única exceção, sempre menor do que o caudal de ensaio.

Aproveitaram-se estes resultados para comparar o funcionamento da *Nexus 3000*, que integrará o sistema padrão, com os resultados dos doseadores de fluidos. Esta comparação foi realizada com os ensaios das seringas de 20 mL da Nexus e da P2000. Esta comparação é feita apenas entre estes dois dispositivos por serem as únicas medições comparáveis, i.e., em que os ensaios foram realizados com a aquisição automática de dados. Para a Nexus foi determinado um valor médio para cada caudal escolhido.



**Gráfico 8.13 - Variação do erro relativamente ao caudal (Seringa 20 ml)**

Os resultados observados no gráfico 8.13 mostram que o erro de caudal calculado quando se utilizam os doseadores hospitalares é maior do que os erros de caudal calculados quando a seringa infusora *Nexus* é utilizada, com exceção para 1 mL/min, uma vez que esta tem uma precisão e um rigor de funcionamento mais elevado que os outros dispositivos.

Nesta fase verifica-se que o erro tem ainda um comportamento contrario ao que seria expectável uma vez que aumenta consoante o aumento do caudal.

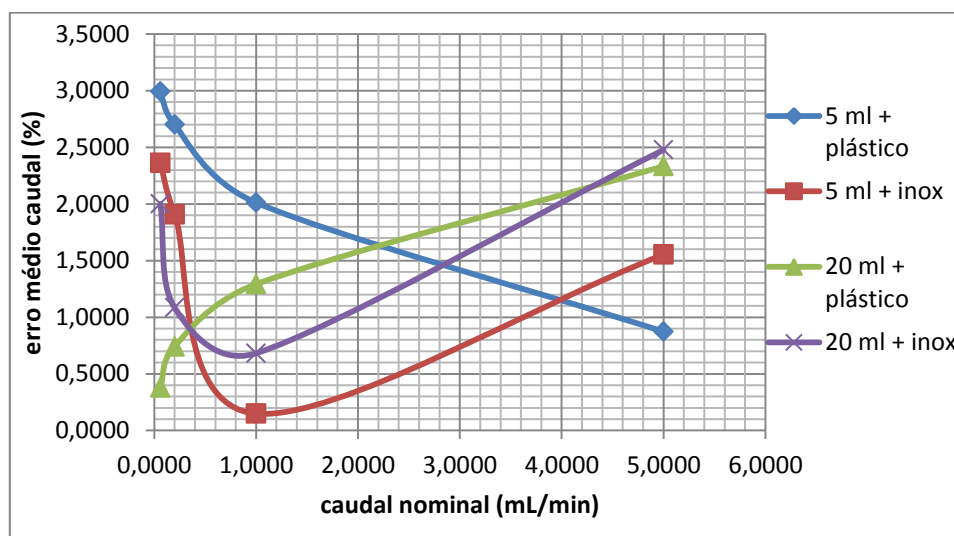
Na tabela 8.9 apresentam-se os resultados obtidos através do mesmo tipo de ensaio mas desta vez usando o tubo de aço inox de 1/16”.

**Tabela 8.9 - Resultados dos ensaios experimentais com a Nexus 3000 usando tubo de aço inox**

					Incerteza expandida	
	Caudal nominal mL/min	Caudal obtido mL/min	Erro (%)	Incerteza combinada mL/min	mL/min	(%)
Seringa 5 mL	0,02	0,0202	1,1985	2,3090E-05	4,6200E-05	0,2283
		0,0203	1,7015	2,3100E-05	4,6200E-05	0,2271
	0,06	0,0615	2,4985	6,9290E-05	1,3861E-04	0,2254
		0,0613	2,2282	6,9270E-05	1,3858E-04	0,2259
	0,2	0,2040	2,0220	1,1547E-04	2,3099E-04	0,1132
		0,2041	2,0290	1,1548E-04	2,3102E-04	0,1132
		0,2034	1,6750	1,1547E-04	2,3100E-04	0,1136
	1	1,0009	0,0850	5,7722E-04	1,1500E-03	0,1149
		1,0028	0,2820	5,7800E-04	1,1600E-03	0,1157
		1,0008	0,0800	5,7747E-04	1,1600E-03	0,1159
	5	5,0756	1,5118	2,9400E-03	5,8800E-03	0,1158
		5,0800	1,5992	2,9500E-03	5,8600E-03	0,1154
		5,0775	1,5506	2,9700E-03	5,9400E-03	0,1170
Seringa 20 mL	0,02	0,0204	2,1485	2,3090E-05	4,6190E-05	0,2261
		0,0205	2,2695	2,3090E-05	4,6200E-05	0,2259
	0,06	0,0613	2,1498	6,9290E-05	1,3861E-04	0,2262
		0,0611	1,8500	6,9290E-05	1,3862E-04	0,2268
	0,2	0,1978	1,0950	1,1546E-04	2,3097E-04	0,1168
		0,1980	1,0230	1,1553E-04	2,3112E-04	0,1168
		0,1977	1,1355	1,1551E-04	2,3108E-04	0,1169
	1	0,9943	0,5661	5,7719E-04	1,1500E-03	0,1157
		0,9908	0,9216	5,7866E-04	1,1600E-03	0,1171
		0,9944	0,5586	5,7834E-04	1,1600E-03	0,1167
	5	4,9151	1,6990	2,9400E-03	5,8800E-03	0,1196
		4,8608	2,7834	2,9500E-03	5,9100E-03	0,1216
		4,8525	2,9506	2,9400E-03	5,8700E-03	0,1210

Através da análise da tabela confirma-se a boa repetibilidade para ensaios do mesmo caudal com um erro de medição inferior a 3% e uma incerteza que não ultrapassa os 0,23%.

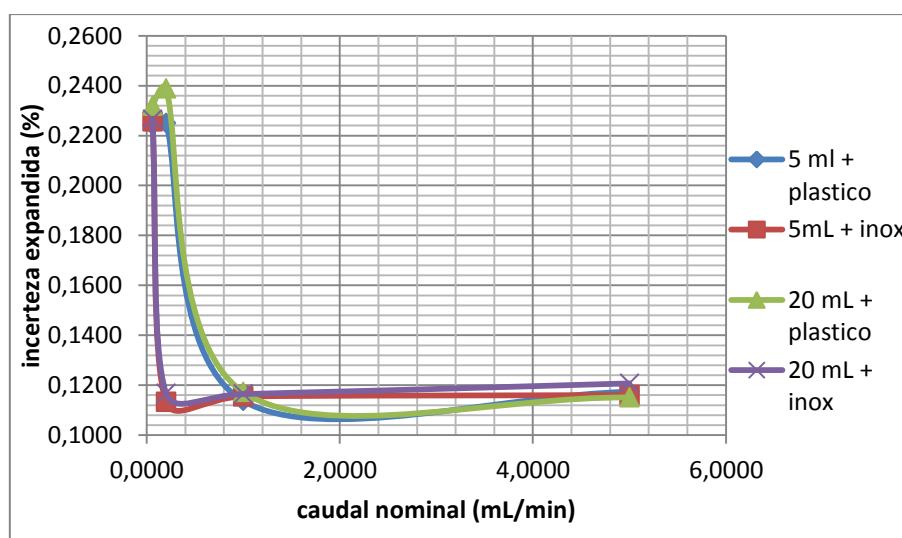
Foi determinada uma média de valores de forma a comparar os valores obtidos com o tubo de plástico e com o tubo de aço inox. Essa comparação pode ser observada nos gráficos seguintes.



**Gráfico 8.14 - Variação do erro consoante o aumento do caudal**

Observando o gráfico 8.10 verifica-se que existe, na maioria dos valores, uma redução do erro de caudal usando o tubo de aço até caudais impostos de valor inferior a 4mL/min. Para valores superiores a este, o erro de caudal passa a ser maior com o tubo de aço inox.

Esta subida de erro para maiores caudais obtidos com o tubo de aço inox pode ser devido à espessura do tubo. O tubo de plástico tem um diâmetro de 2 mm que é maior que o tubo de aço inox. É provável que para maiores caudais o escoamento seja mais estável e mais constante com um tubo de maior diâmetro. De futuro devem ser feitos ensaios com tubos de vários diâmetros de forma a avaliar o efeito do mesmo nas medições.



**Gráfico 8.15 - Variação da incerteza consoante o aumento do caudal**

Relativamente aos valores da incerteza expandida verifica-se que o seu comportamento é o esperado em todos os ensaios, i.e, a incerteza geralmente diminui com o aumento do caudal. Os valores de incerteza são praticamente iguais, e independentes da capacidade da seringa, quer se utilize tubo de plástico quer o tubo de aço; verifica-se que a incerteza expandida é sempre menor no caso de a tubagem ser feita em aço inox, para caudais impostos inferiores a 1mL/min, sendo superior para a montagem com o tubo de aço inox quando o caudal ultrapassa o valor de 1mL/min anteriormente indicado.

**Nota:** No subcapítulo 4.4 refere-se a tubagem de vidro e de aço inox como principais soluções a utilizar. Sendo que a opção a utilizar foi o aço inox e o tubo de plástico era fornecido juntamente com as máquinas hospitalares calibradas o estudo de comparação foi efetuado apenas com estes dois tipos de tubagem.

### 8.5.1. Sistema Padrão

Terminados os ensaios que confirmam o bom funcionamento do dispositivo escolhido para gerador de caudal, e das seringas, fez-se a montagem e implementação do sistema padrão no LVO.

#### 8.5.1-1 Tubo acima da superfície do fluido

Os resultados correspondentes à validação do sistema padrão com o tubo não mergulhado são apresentados na tabela 8.10.

**Tabela 8.10 - Resultados dos ensaios de validação do padrão**

					Incerteza expandida	
	Caudal nominal mL/min	Caudal obtido mL/min	Erro (%)	Incerteza combinada mL/min	mL/min	(%)
Seringa 5 mL	<b>0,033</b>	0,0330	0,0697	9,4900E-05	1,8985E-04	0,5749
		0,0331	0,4094	9,5190E-05	1,9043E-04	0,5747
		0,0331	0,3912	9,5190E-05	1,9043E-04	0,5748
	<b>0,1</b>	0,1038	3,7540	1,1536E-04	2,3078E-04	0,2224
		0,1037	3,7460	1,1549E-04	2,3104E-04	0,2227
		0,1037	3,7320	1,1551E-04	2,3109E-04	0,2228
	<b>0,33</b>	0,3289	0,3185	3,8082E-04	7,6183E-04	0,2316
		0,3285	0,4661	3,8090E-04	7,6199E-04	0,2320
		0,3287	0,3979	3,8154E-04	7,6327E-04	0,2322
	<b>1</b>	1,0143	1,4290	5,7775E-04	1,1600E-03	0,1144
		1,0173	1,7270	5,7818E-04	1,1600E-03	0,1140
		1,0171	1,7130	5,7796E-04	1,1600E-03	0,1140
Seringa 20 mL	<b>0,1</b>	0,1038	3,8050	1,1541E-04	2,3088E-04	0,2224
		0,1039	3,8970	1,1551E-06	2,3108E-04	0,2224
		0,1038	3,8230	1,1542E-04	2,3091E-04	0,2224
	<b>0,33</b>	0,3287	0,3970	3,8157E-04	7,6332E-04	0,2322
		0,3283	0,5173	3,8062E-04	7,6144E-04	0,2319
		0,3279	0,6476	3,8071E-04	7,6162E-04	0,2323
	<b>1</b>	0,9915	0,8534	5,7756E-04	1,1600E-03	0,1170
		0,9831	1,6894	5,7707E-04	1,1500E-03	0,1170
		0,9847	1,5350	5,77,12e-6	1,1500E-03	0,1168
	<b>3,3</b>	3,2282	2,1748	1,9300E-03	3,8500E-03	0,1193
		3,2284	2,1685	1,9400E-03	3,8800E-03	0,1202
		3,2273	2,2033	1,9400E-03	3,8800E-03	0,1202
	<b>10</b>	9,7486	2,5139	6,2600E-03	1,2500E-02	0,1284
		9,8144	1,8559	6,3000E-03	1,2600E-02	0,1284
		9,8762	1,2379	6,2300E-03	1,2500E-02	0,1262



Os resultados obtidos são positivos sendo que o erro máximo obtido não ultrapassa os 4%. Verifica-se ainda que o sistema tem uma boa repetibilidade, com as incertezas a variar entre os 0,1% e 0,5%. O critério de seleção de valores para determinação do caudal e respetivas incertezas foi o tempo, i.e, para ensaios do mesmo caudal foi definido um intervalo de tempo e dentro desse intervalo de tempo eram escolhidos os dados mais precisos. Esta seleção foi necessária porque no início da infusão o escoamento ainda não é uniforme e no final pode cair uma gota a mais do que o esperado, sendo que em ambos os casos estes valores devem ser desprezados. Em geral a zona de valores escolhida, no gráfico, foi sempre a zona intermédia por ser aquele em que o sistema já se apresentava um escoamento uniforme.

O erro para a seringa em estudo deveria ser constante e independente do caudal escolhido ou ter um comportamento decrescente relativamente ao aumento do caudal. As variações observadas são possivelmente causadas por perdas entre a ligação do tubo e da válvula. Estas variações podem vir a ser atenuados com o uso de duas seringas em funcionamento paralelo, da montagem de uma válvula automática, uma vez que a influência do operador no processo será reduzida e o escoamento será mais uniforme.

Realizou-se a correcção à evaporação dos valores obtidos nos ensaios com o sistema padrão. A comparação dos valores corrigidos com os valores sem correcção pode ser observada nas tabelas 8.11 e 8.12.

**Tabela 8.11 - Comparação do erro obtido com o erro corrigido à evaporação (seringa 5 mL)**

	Caudal nominal mL/min	Erro (%)	Erro corrigido (%)
Seringa 5 mL	0,033	0,0697	0,1254
		0,4094	0,4651
		0,3912	0,4469
	0,1	3,7540	3,7739
		3,7460	3,7659
		3,7320	3,7519
	0,33	0,3185	0,3120
		0,4661	0,4595
		0,3979	0,3914
	1	1,4290	1,4313
		1,7270	1,7293
		1,7130	1,7153

Verifica-se que para estes caudais a correção pouco altera o erro obtido uma vez que o volume de líquido evaporado é muito pequeno.

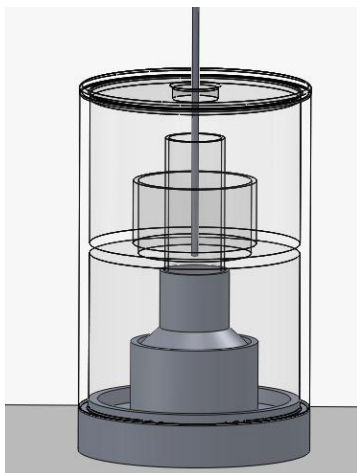
**Tabela 8.12 - Comparação do erro obtido com o erro corrigido à evaporação (seringa 20 mL)**

	Caudal nominal mL/min	Erro (%)	Erro corrigido (%)
Seringa 20 mL	0,1	3,8050	3,8249
		3,8970	3,9169
		3,8230	3,8429
	0,33	0,3970	0,3905
		0,5173	0,5108
		0,6476	0,6411
	1	0,8534	0,8511
		1,6894	1,6871
		1,5350	1,5327
	3,3	2,1748	2,1741
		2,1685	2,1677
		2,2033	2,2026
	10	2,5139	2,5136
		1,8559	1,8556
		1,2379	1,2376

Verifica-se que para estes caudais a correção pouco altera o erro obtido uma vez que o volume de líquido evaporado é muito pequeno.

#### 8.5.2-2 Tubo mergulhado

Efetuada os ensaios com o tubo acima da superfície da água foram realizados ensaios com o tubo mergulhado, figura 8.6, de forma a comparar os resultados obtidos em ambos os casos. No caso do tubo de aço inox não é necessário um mecanismo para fixar o tubo mergulhado uma vez que é um material mais rígido que o tubo de plástico.



**Figura 8.2 - Esquema do copo de recolha com o tubo mergulhado**

Os resultados são apresentados na tabela 8.12 já com a correção à evaporação.

**Tabela 8.13 - Resultados dos ensaios de validação do sistema padrão com o tubo mergulhado**

					Incerteza expandida	
	Caudal nominal mL/min	Caudal obtido mL/min	Erro (%)	Incerteza combinada mL/min	mL/min	(%)
Seringa 5 mL	0,033	0,0349	5,6153	8,7330E-05	1,7470E-04	0,5012
		0,0346	4,7480	8,7090E-05	1,7422E-04	0,5040
		0,0347	5,2219	8,5960E-05	1,7197E-04	0,4953
	0,1	0,1050	5,0089	5,8000E-05	1,1603E-04	0,1105
		0,1048	4,8249	5,7880E-05	1,1579E-04	0,1105
		0,1043	4,3289	5,7700E-05	1,1542E-04	0,1106
	0,33	0,3448	4,4962	1,9192E-04	3,8393E-04	0,1113
		0,3439	4,2008	1,9120E-04	3,8249E-04	0,1112
		0,3448	4,4762	1,9224E-04	3,8458E-04	0,1115
	1	1,0286	2,8563	5,8019E-04	1,1600E-03	0,1128
		1,0296	2,9633	5,6680E-04	1,1300E-03	0,1097
		1,0309	3,0943	5,7578E-04	1,1500E-03	0,1115
	0,1	0,1007	0,7018	5,8130E-05	1,1629E-04	0,1155
		0,1002	0,1978	5,7510E-05	1,1506E-04	0,1148
		0,1005	0,5428	5,7810E-05	1,1565E-04	0,1150
Seringa 20 mL	0,33	0,3331	0,9511	1,9118E-04	3,8246E-04	0,1148
		0,3336	1,0856	1,9074E-04	3,8157E-04	0,1144
		0,3319	0,5847	1,9128E-04	3,8266E-04	0,1153
	1	1,0017	0,1703	5,7894E-04	1,1600E-03	0,1158
		0,9982	0,1816	5,7483E-04	1,1500E-03	0,1152
		0,9983	0,1658	5,7845E-04	1,1600E-03	0,1162
	3,3	3,2602	1,2068	1,9200E-03	3,8300E-03	0,1175
		3,2714	0,8659	1,9500E-03	3,8900E-03	0,1189
		3,2742	0,7811	1,9400E-03	3,8700E-03	0,1182
	10	9,9349	0,6512	6,1600E-03	1,2320E-02	0,1240
		9,9167	0,8333	6,2600E-03	1,2520E-02	0,1263
		9,9796	0,2043	6,2100E-03	1,2430E-02	0,1246

Analisando a tabela verifica-se que tanto a nível de repetibilidade e reprodutibilidade obtém-se melhores resultados com o tubo mergulhado. Observa-se também que com o tubo mergulhado o erro, para a mesma seringa, tem um comportamento mais normal, isto é, mantém um valor praticamente constante sem grandes variações.

Este melhoramento de resultados era previsto, porque com a ponta mergulhada, evita-se a queda da gota o que torna o escoamento mais uniforme e mais preciso uma vez que o problema do tempo diferente entre gotas deixa de existir.



## 9. CONCLUSÕES

Devido ao avanço e desenvolvimento científico e da nanotecnologia, o IPQ como entidade reguladora da qualidade e fiabilidade de muitos dos dispositivos de hoje em dia, tem de acompanhar o desenvolvimento da tecnologia. Essa evolução tem como efeito a redução dos limites de medição, para a ordem dos micro e nano litros, no âmbito do estudo dos micro caudais. Deste modo, para acompanhar o desenvolvimento da tecnologia de medição de micro caudais foi concebido e implementado um sistema padrão de geração e medição de micro caudais com base no método gravimétrico, sendo desta maneira possível a calibração padrões secundários como os caudalímetros e padrões de trabalho como doseadores de fluidos usados em hospitais e centros de saúde.

Numa primeira fase do trabalho foi realizada a calibração de material volumétrico com o objetivo de ganhar experiência relativamente ao método gravimétrico. Esta calibração melhorou a compreensão sobre o método que foi usado em todo o desenvolvimento do projeto, permitindo ainda avaliar a influência do operador nos resultados obtidos.

Seguidamente foram efetuadas calibrações a doseadores de medicamentos usados em hospitais e centros de saúde. Estes dispositivos não são atualmente calibrados por falta de legislação aplicável, sendo que os ensaios realizados no âmbito deste projeto permitiram comparar os resultados da precisão dos instrumentos, obtidos experimentalmente com os indicados pelos fabricantes. É expectável que para um mesmo dispositivo o erro seja constante, independentemente do caudal escolhido, e o que se observou foi uma variação desse erro dependendo do caudal. A cronometragem do tempo de escoamento mostrou-se ser um dos fatores que mais influência teve na medição. A aquisição do tempo nestes ensaios foi feita manualmente tendo influência direta do tempo de resposta do operador. A queda da gota, erro aleatório, também teve uma influência negativa nos resultados obtidos sendo que muitas vezes a gota final não caía e outras caía uma gota a mais o que piorou alguns dos resultados obtidos.

Embora existam várias causas de erro associadas aos ensaios realizados, uma vez que o procedimento experimental foi sendo melhorado ao longo do trabalho, a maioria dos resultados obtidos não são satisfatórios, estando acima da precisão indicada pelo fabricante. Este erro é já um fator importante que revela a necessidade de calibração destes instrumentos tendo em conta o uso importante que têm.

Nos ensaios com o doseador P2000 da Ivac foi testado uma primeira versão de um programa automático de aquisição de dados. A comparação feita dos resultados obtidos manualmente e automaticamente nestes ensaios mostrou que a aquisição automatizada de dados

reduz a incerteza e o erro da medição. Esta redução deve-se essencialmente à cronometragem mais precisa do tempo.

Estes ensaios permitiram também uma análise mais detalhada da queda da gota através da visualização gráfica do escoamento. Observou-se que com o aumento do caudal o escoamento trona-se mais uniforme uma vez que a gota cai mais rápido. Esta visualização gráfica do escoamento não é totalmente uniforme porque o tempo de queda da gota vai reduzindo à medida que o volume do recipiente do copo aumenta, criando a ilusão gráfica que o escoamento no final se torna mais rápido. Este fenómeno pode ser evitado mergulhando a ponta no recipiente de recolha o que tornaria o escoamento mais uniforme.

Na parte final do trabalho, já com um mecanismo para mergulhar a seringa e a aquisição de dados feita pelo programa escrito em LabView, foram realizados dois ensaios com o procedimento padrão seguindo as indicações referidas em [37] para a calibração destes dispositivos e aplicando varias melhorias relativamente ao procedimento usado inicial. O uso deste procedimento melhorado revelou melhores resultados pelo que é importante a repetição dos ensaios realizados utilizando como padrão este método experimental. Observou-se que a ponta mergulhada permite ter um escoamento mais linear e estável sem as perturbações causadas pela queda da gota o que traduz-se também na melhoria dos resultados obtidos por este método.

Numa segunda fase do trabalho concebeu-se e fez-se o desenvolvimento de um sistema padrão de medição de caudais tendo por base o método gravimétrico. O desenvolvimento do padrão consistiu numa análise dos vários parâmetros que tem influência neste tipo de medição, tendo sido identificados três componentes importantes para o sistema: um gerador de fluxo/caudal, um dispositivo coletor e um sistema de aquisição e tratamento de dados. Os critérios da escolha de soluções foram os parâmetros estudados tendo em conta as necessidades do sistema e a relação qualidade-preço de forma a economizar o investimento.

A escolha para o gerador de fluxo foi a *Syringe Pump Nexus 3000* da *Chemys* por funcionar com a gama de caudais pretendidos, ter um número de incrementos por minuto bom e permitir o uso de 2 seringas em paralelo. As seringas e o tubo escolhido são de aço inox por ser um material com uma capacidade de absorção praticamente nulo e um coeficiente de expansão térmica baixo.

Relativamente à válvula, a escolha recaiu sobre uma válvula de distribuição de 4 vias, eléctrica, da *Kloehn*. A balança já existente no laboratório é *Mettler Toledo AX26 Comparator* funcionando em modo de medição “dosing” e com a *evaporation trap* para controlo da evaporação.

Antes da montagem do sistema padrão foram realizados ensaios com o dispositivo escolhido para gerador de fluxo. No estudo do padrão *Nexus 3000*, verificou-se que o uso do tubo de aço inox permite conferir uma maior precisão e rigor à medida do caudal, diminuindo a incerteza e o erro associado da mesma, principalmente quando o caudal imposto é de pequeno valor e inferior a 1 mL/min.

No sistema de aquisição de dados a seleção dos dados deve ser feita tendo em conta um intervalo de tempo, de maneira a garantir uma boa repetibilidade de resultados. O intervalo de tempo escolhido deve ser sempre o mesmo para ensaios com o mesmo caudal. Não é aconselhado fazer esta seleção tendo em conta o espaçamento de duas gotas uma vez que o tempo de queda de gota para gota nunca é o mesmo.

Um dos fatores importantes na incerteza da medida é a evaporação, sendo importante ter condições ambientais estáveis durante todo o procedimento. Relativamente a este parâmetro verificou-se que o uso da *evaporation trap* diminui bastante este efeito sendo que a evaporação raramente ultrapassa o 1% do volume debitado. A taxa de evaporação aumenta consoante a diminuição do caudal e do volume debitado. Para resultados melhores e com maior precisão deve-se sempre fazer a correção relativamente à evaporação.

O sistema padrão de medição de caudais foi posteriormente ensaiado e validado a distintos caudais: 10 mL/min, 3 mL/min, 1 mL/min, 330 µL/min, 100 µL/min e 33 µL/min. O sistema padrão apresenta bons resultados ao nível da repetibilidade com uma incerteza na ordem dos 0,1 a 0,5%. Em termos de reprodutibilidade, os resultados obtidos não foram tão satisfatórios uma vez que os valores do erro entre ensaios com diferentes caudais deveria ser constante ou com uma ligeira variação decrescente consoante o aumento de caudal, o que não acontece na realidade, tendo sido identificado uma grande variabilidade para os diferentes caudais estudados.

Validando o sistema para os mesmos caudais com o tubo mergulhado, verificou-se um melhoramento da repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados. No entanto em ensaios futuros deve ser feito um estudo mais aprofundado deste método de forma a avaliar a força exercida pelo escoamento na balança, parâmetro que não foi devidamente analisado neste trabalho.

Estes resultados demonstram que o sistema padrão desenvolvido pode ainda ser melhorado no futuro. Para tal sugerem-se algumas modificações: relativamente à geração de caudal, recomenda-se o uso de 2 seringas, o que tornaria o escoamento mais uniforme e estável e a utilização da válvula elétrica, que reduz a influência direta do operador, diminuído também o tempo de ensaio.

Em relação ao tempo de ensaio é necessário efetuar um estudo com tempo de ensaios mais longos de maneira a analisar a influência do tempo de ensaio no funcionamento e estabilização de caudal do Sistema Padrão.

Relativamente ao sistema de aquisição e tratamento de dados, pode ter melhorias, nomeadamente contabilizando o efeito da evaporação sem que o operador tenha de corrigir os valores posteriormente. Para isto ser possível é necessário fazer um estudo mais intensivo sobre este fenómeno para obter uma aproximação mais real do seu comportamento. A aquisição automática dos dados ambientais também seria algum vantajoso que pouparia tempo de ensaio.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Batista, “Proposta de Estágio”, *Apresentação Power Point - IPQ*, 2012.
- [2] J. König, A. Voigt, L. Büttner e J. Czarske, “Precise micro flow rate measurements by a laser Doppler velocity profile sensor with time division multiplexing,” *IOP Publishing - Measurement Science and Technology*, p. 1, 17 Maio 2010.
- [3] “Decreto-Lei nº 71/2012,” *Diário da República, 1.ª série - Nº 58*, 21 de Março de 2012.
- [4] E. Batista, “Estruturas da Qualidade”, *Apresentação Power Point - IPQ*, 2010.
- [5] D. E. Batista, “Metrologia,” *Apresentação Power Point - IPQ*, 2010.
- [6] Instituto Português da Qualidade, *Metrologia - em Síntese*, Caparica: Tipografia Peres, 2001.
- [7] E. Batista, “Calibração de material volumétrico”, *Apresentação Power Point - IPQ*, 2010.
- [8] IPQ, *Vocabulário Internacional de Metrologia*, Caparica, 2008.
- [9] IPQ - Instituto Português da Qualidade, *NP EN ISO 4787 - Vidraria de laboratório. Instrumentos volumétricos. Métodos para ensaio da capacidade e para utilização*, 2ª ed., Caparica, 2011.
- [10] J. C. Silva, “Manual de elaboração de relatórios e tratamento de resultados experimentais”, *UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia*, Janeiro 1992.
- [11] JCGM 2008, *Evaluation of measurement data - Guide to expression of uncertainty in measurement*, 1ª ed., 2008.
- [12] IPQ, *Guia para a expressão da incerteza de medição nos Laboratórios de Calibração*, 2ª ed., Caparica, Novembro 2005.
- [13] N. J. F. Rodrigues, “Metrologia Aplicada ao Desenvolvimento de Sistemas de Medição”, 2009.
- [14] C. Melvad, U. Kruhne e J. Frederlksen, “Design considerations and initial validation of a liquid microflow calibration setup using parallel operated serynge pumps,” *IOP Publishing, n.º Measurement Science and Techonology*, 2010.
- [15] K. V. Bindsbergen, “Precision micro- and nanoflow measurement and calibration”, *Power*

*Point* - FHI, 2011.

[16] C. David, “Water Flow Facility in France Range extension to low flow rates,” em *EURAMET TC Flow Meeting 2011*, 2011.

[17] Machinist Materials, Inc., “Machinist Materials,” [Online]. Available: [http://www.machinist-materials.com/comparison\\_table\\_for\\_plastics.htm](http://www.machinist-materials.com/comparison_table_for_plastics.htm). [Acedido em 15 Julho 2012].

[18] P. Figueiredo, Indústrias Agro-Alimentares, *Livro de Apoio à cadeira de Indústrias Agro-Alimentares*, Lisboa 2001.

[19] L. P. D. Luz, “Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos,” Instituto de Química, 1998.

[20] Swagelok Company, Catalog Stainless Steel Tubing - Imperial Sizes, U.S.A, 2010.

[21] Norgren, “Kloehn Fluidic systems,” 2009. [Online]. Available: <http://www.kloehn.com>. [Acedido em 14 Julho 2012].

[22] Swagelok Company, Instrument Ball Valves, U.S.A, 2005.

[23] Mettler Toledo, “Mettler Toledo,” [Online]. Available: <http://us.mt.com>. [Acedido em 5 Agosto 2012].

[24] Mettler-Toledo GmbH, Laboratory & Weighing Technologies, Operating Instructions, Suíça: Greifensee, 2000.

[25] Swagelok Company, Conexões e Adaptadores para tubos. Aperto verificável através de calibre, U.S.A, 2006.

[26] EURAMET, Guidelines on the determination of uncertainty in gravimetric volume calibration, 2<sup>a</sup> ed., March 2011.

[27] E. Batista, *Cálculo de incertezas no método gravimétrico*, Instituto Português da Qualidade - LCM, 2011.

[28] H. Bettin e F. Spieweck, “Review: Solid Liquid density determination,” *Tm - Technisches Messen*, vol. 59, p. 249, 1992.

[29] International Organization of Legal Metrology, OIML R 111 - weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M2, M3, 2004.

[30] E. Batista, Calibração de material volumétrico por gravimetria, LCM - Instituto Português

da Qualidade, 2011.

[31] H. A. G. Guerra, “Medição do Volume por comparação entre o método gravimétrico e geométrico”, Dissertação de Mestrado, *Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia*, Lisboa -2011.

[32] RELACRE, Calibração de Material Volumétrico, 03 ed., 2009.

[33] B|BRAUN, Infusomat Space e acessórios - Instruções de Uso, B. Braun Medical Lda. Divisão Hospital Care.

[34] B. Braun Medical. Lda, Perfusor Compact S - Manual de Instruções, B| BRAUN Hospital Care.

[35] B. Braun, Perfusor Compact Instructions for use, *Manual do Equipamento*, Melsungen.

[36] IVAC, IVAC P1000, P2000 & P3000 Directions for use – GB, *Manual do Equipamento*.

[37] IEC, IEC 60601-2-24. Medical electrical equipment - Part 2-24: Particular requirements for the safety of infusion pumps and controllers, Suíça, 1998.



## **ANEXOS**



## ANEXO A – TERMOS E DEFINIÇÕES

### Cariz metrológico [8]

**Condição de repetibilidade:** Condição de medição num conjunto de condições, que inclui o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições operativas e a mesma localização, e medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares, num curto intervalo de tempo.

**Erro de medição:** Diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência.

**Exatidão de medição:** Aproximação entre um valor medido e um valor verdadeiro de uma mensurada.

**Fidelidade de medição:** aproximação entre indicações ou valores medidos obtidos por medições repetidas no mesmo objeto ou objetos semelhantes em condições especificadas.

**Grandeza:** Propriedade de um fenómeno, corpo, ou substância, que se pode exprimir quantitativamente sob a forma de um número e de uma referência.

**Incerteza de medição:** Parâmetro não-negativo que caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mensurada a partir das informações usadas.

**Instrumento de medição:** Dispositivo usado para realizar medições, isolado ou em conjunto com dispositivos complementares.

**Medição:** Processo experimental para obter um ou mais valores razoavelmente atribuíveis a uma grandeza.

**Mensurada:** Grandeza que se pretende medir.

**Metrologia:** Ciência da medição e suas aplicações.

**Padrão primário:** Padrão estabelecido através de um procedimento de medição primário ou criado como artefacto escolhido por convenção.

**Procedimento de medição primário:** procedimento de medição de referência usado para obter um resultado da medição sem relação com um padrão de medição para uma grandeza da mesma natureza.

**Rastreabilidade metrológica:** propriedade de um resultado de medição através do qual o resultado pode ser relacionado a uma referência por intermédio de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição.

**Repetibilidade de medição:** Fidelidade de medição para um conjunto de condições de reprodutibilidade.

**Reprodutibilidade de medição:** Condição de medição num conjunto de condições, que inclui os diferentes locais, operadores e sistemas de medição e medições repetidas no mesmo objeto ou objetos similares.

### **Específicas**

**Caudal volúmico:** Grandeza derivada, que representa o escoamento de uma grandeza volúmica quantificável em metros cúbicos por hora ( $\text{m}^3/\text{h}$ ), ou em litros por minuto, ou em mililitros por segundo ( $\text{mL/s}$ ).

**Coeficiente de expansão térmico:** Valor que representa a variação da densidade de um determinado fluido com a pressão e temperatura.

**Compressibilidade:** Propriedade termodinâmica característica de cada fluido, definida como uma variação infinitesimal do volume por unidade de variação de pressão.

**Densidade:** Razão entre a massa volúmica de um fluido e a massa volúmica de referência (da água).

**Fluido:** Substâncias que fluem e podem ser divididas em líquidos e gases. Os líquidos formam uma superfície livre, isto é, quando em repouso, apresentam uma superfície estacionária não determinada pelo recipiente que contém o líquido.

**Número de Reynolds:** Número adimensional usado para definir o regime de escoamento de determinado fluido sobre uma superfície.

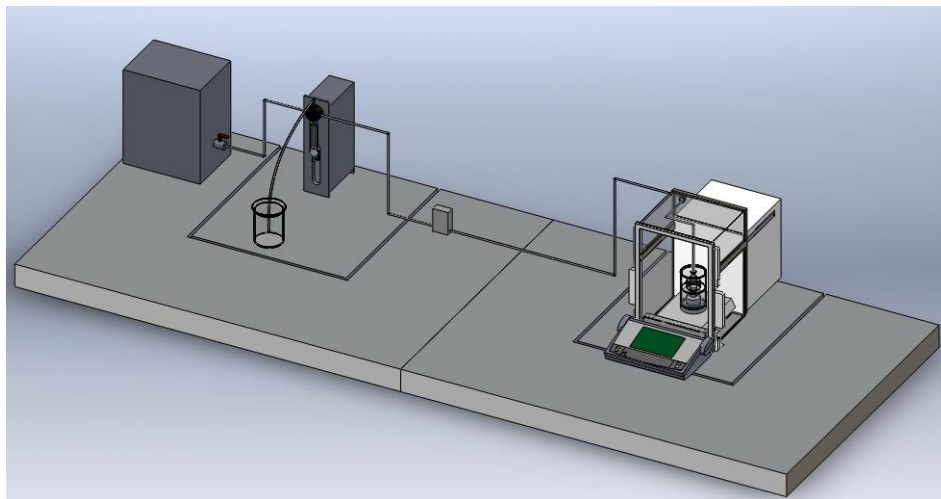
**Viscosidade:** Propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura.

**Volume:** Grandeza derivada, que quantifica o espaço ocupado por um corpo, no espaço tridimensional de um referencial ortogonal. Com unidade derivada do metro, o metro cúbico.



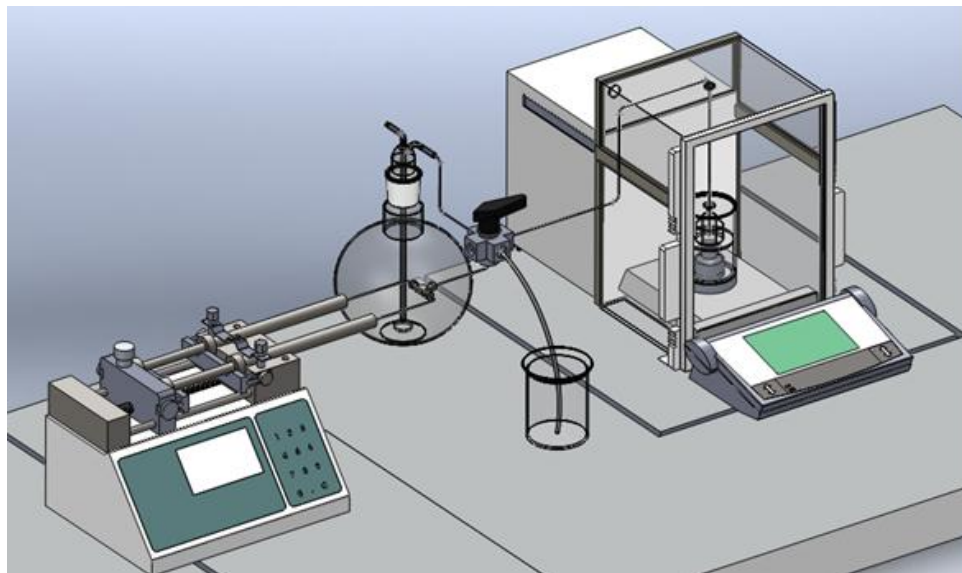
## ANEXO B – MODELAÇÃO EM SOLIDWORKS

Numa primeira fase foi realizado um esquema de montagem com a seringa infusora da Kloehn:



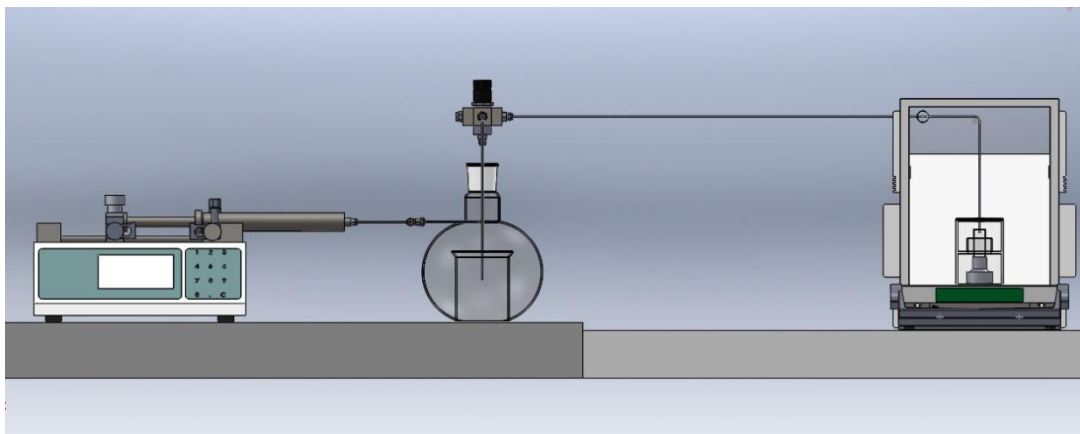
**Figura A.1 - Primeiro esboço do sistema padrão**

Posteriormente houve a possibilidade de fazer um buraco no vidro do topo da balança de maneira a evitar curvas excessivas no tubo:

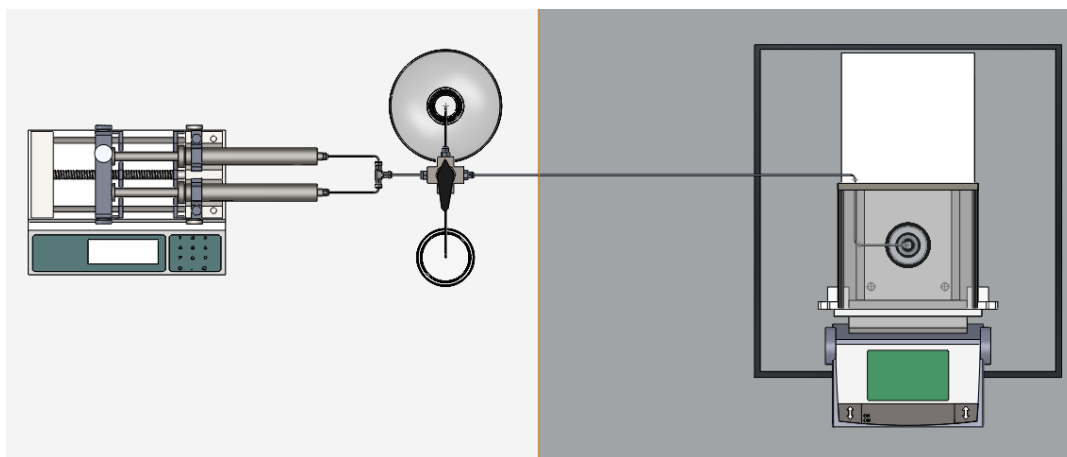


**Figura A.2 - Segundo esboço do sistema padrão**

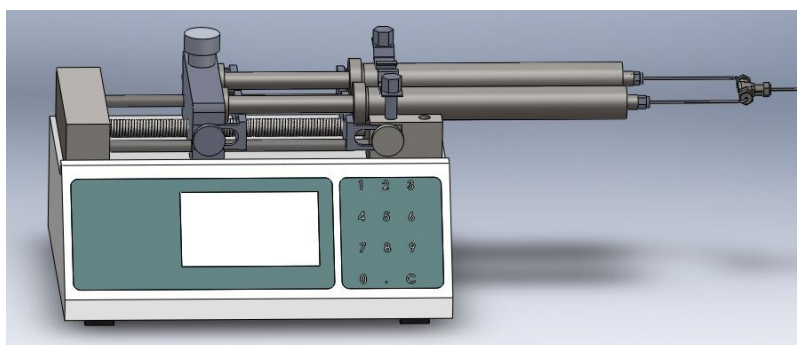
A montagem final foi realizada numa mesa ao lado da mesa da balança para que não perturbasse os outros trabalhos existentes que necessitam da balança. Nas imagens seguintes são mostradas várias perspectivas e pormenores do sistema padrão:



**Figura A.3 - Sistema padrão (vista de frente)**



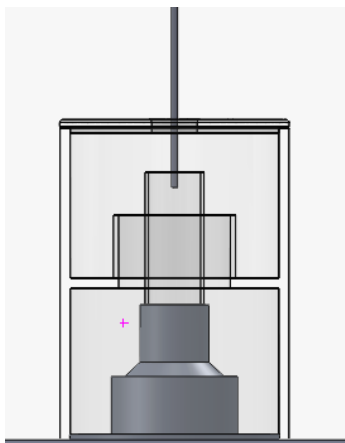
**Figura A.4 - Vista de topo do sistema padrão**



**Figura A.5 - Gerador de fluxo padrão**



**Figura A.6 - Válvula e os recipientes de fluido**



**Figura A.7 - *Evaporation Trap***



## ANEXO C – FORMULAS DE CÁLCULO DA MASSA VOLÚMICA DA ÁGUA E DO AR

Determinação da massa volúmica do ar (fórmula de Tanaka) [22]:

$$\rho_w = a_5 \left[ 1 - \frac{(T+a_1)^2(T+a_2)}{a_3(T+a_4)} \right] \text{ kg/m}^3 \quad \text{Eq. C.1}$$

em que:

$T$  é a temperatura (°C)

$$a_1 = -3,983035$$

$$a_2 = 301,797$$

$$a_3 = 522528,9$$

$$a_4 = 69,34881$$

$$a_5 = 999,974950$$

Determinação da massa volúmica do ar (fórmula de Spieweck)[22]:

$$\rho_a = \frac{k_1 p_A + h_r (k_2 T_A + k_3)}{T_A + 273,15} \text{ g/mL} \quad \text{Eq. C.2}$$

onde:

$T_A$  – Temperatura ambiente em °C

$p_A$  – Pressão em hpa

$h_r$  – Humidade relativa em %

$$k_1 = 3,4844 \times 10^{-4} \text{ °C/hPa}$$

$$k_2 = -2,52 \times 10^{-6} \text{ g/mL}$$

$$k_3 = 2,0582 \times 10^{-5} \text{ °C}$$



## ANEXO D – FOLHA DE CÁLCULO DO ERRO E DAS INCERTEZAS: EXEMPLO PARA PIPETA GRADUADA

### Calibração de Material Volumétrico

Informação sobre o instrumento		Informação sobre o Cliente	
Tipo de instrumento	Pipeta graduada de	Nome	Formação João
Volume Nominal [ml]	10	Morada	
Numero de serie	1	Codigo Postal	
Coeficiente de expansão [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	1,00E-05	País	
Temperatura de referência [ $^{\circ}\text{C}$ ]	20	Contacto	
Marca	GLAXFIRN	Telefone	
Modelo		Fax	
Material In ou Ex	EX		
Constituição	Vidro		
Intervalo de indicação ou Alca	10		
Tempo de escoamento[s]	15		
Divisão[ml]	0,1		
Tolerância[ml]	#N/D		
Classe	A		

### Relatório de ensaios

Codificação do Instrumento	#N/D	Densidade dos pesos[g/ml]	7,96
Pet		Temperatura do ar [ $^{\circ}\text{C}$ ]	22,8
Data	2012-03-01	Humidade [%]	44,1
Nome do Metrologista		Pressão [hPa]	1011,33
Rastreabilidade	V180, V161 e V141	Densidade do ar [g/ml]	0,0012

Numero do ensaio	Massa Inicial [g]	Massa Final [g]	Massa Total [g]	Temp. $t_p$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Densidade $\rho_p$ [g/ml]	Volume $V_n$ [ml]
1	0,00000	9,97611	9,97614	22,22	0,9977	10,00909
2	9,96940	19,94880	9,97943	22,22	0,9977	10,01239
3	19,94844	29,93963	9,99122	22,36	0,9977	10,02453
4	29,93616	39,92727	9,99114	22,39	0,9977	10,02451
5	39,92423	49,89998	9,97578	22,43	0,9977	10,00919
6	0,07585	10,08250	10,00668	22,43	0,9977	10,04019
7	10,07530	20,06630	9,99103	22,46	0,9977	10,02456
8	9,96940	19,95880	9,98943	22,22	0,9977	10,02242
9	20,06060	30,04289	9,98232	22,49	0,9977	10,01589
10	30,03730	40,02342	9,98615	22,50	0,9977	10,01975

### Estatística

Volume médio [ml]	10,02025
Desvio Padrão [ml]	0,00934
Desvio Padrão [%]	0,093
Desvio padrão da média. [ml]	0,00295
Desvio padrão da média [%]	0,029
Incerteza expandida [ml]	0,00668
Incerteza expandida [%]	0,067
k efectivo	2,262157
Graus de liberdade	9

Figura D.1 – Folha de calculo em excel para calibração de instrumentos volumétricos

## Cálculo da incerteza

### Formula

$$V_{20} = M \times \frac{1}{\rho_w - \rho_A} \times \left( 1 - \frac{\rho_A}{\rho_B} \right) \times [1 - \gamma(t - 20)]$$

V	=	Volume do instrumento a calibrar [ml]
M	=	Massa obtida [g]
$\rho_w$	=	Densidade da água [g/ml]
$\rho_A$	=	Densidade do ar [g/ml]
$\rho_B$	=	Densidade dos pesos da balança [g/ml]
$\gamma$	=	Coefficiente de expansão do material de que é feito o instrumento [°C <sup>-1</sup> ]
t	=	Temperatura da água [°C]

Grandeza [%]	Valor [%]	Coefficiente de sensibilidade Ci	C <sub>i</sub> [%] <sup>-1</sup>	Fonte	u <sub>i</sub> [%]	u <sub>i</sub> [V]	u <sub>i</sub> (V) / V [%]
M [g]	9,9869	(1/M)*V <sub>20</sub>	1,00E+00	1(a)	5,52E-05	5,54E-05	0,001%
$\rho_B$ [g/ml]	7,96	( $\rho_B$ )/((1-( $\rho_A$ / $\rho_B$ ))* $\rho_B$ ))*V <sub>20</sub>	1,87E-04	2(b)	3,46E-02	6,49E-06	0,000%
$\rho_w$ [g/ml]	0,9977	(-1/(( $\rho_A$ + $\rho_w$ ))*V <sub>20</sub>	-1,01E+01	3(c)	1,33E-06	-1,34E-05	0,000%
$\rho_A$ [g/ml]	0,0012	(( $\rho_B$ + $\rho_w$ )/(( $\rho_A$ + $\rho_B$ ))*V <sub>20</sub>	8,80E+00	4(d)	2,89E-07	2,54E-06	0,000%
$\gamma$ [°C <sup>-1</sup> ]	1,00E-05	(-(t-20)/(1- $\gamma$ *(t-20)))*V <sub>20</sub>	-2,22E+01	5(e)	2,89E-07	-6,42E-06	0,000%
t [°C]	22,22	(- $\gamma$ /(1- $\gamma$ *(t-20)))*V <sub>20</sub>	-1,00E-04	6(f)	5,00E-03	-5,01E-07	0,000%
Rep			1,00E+00	7(g)	2,95E-03	2,95E-03	0,029%
Men			1,00E+00	8(h)	0,00E+00	0,00E+00	0,000%
Total U <sub>a</sub> [ml] / [%]						<b>3,0E-03</b>	<b>0,029%</b>
Total U <sub>exp</sub> [ml] / [%]						<b>6,7E-03</b>	<b>0,067%</b>

### Fontes de incerteza

1(a)	=	Incerteza associada à massa
2(b)	=	Incerteza associada à densidade dos pesos da balança
3(c)	=	Incerteza associada à densidade da água
4(d)	=	Incerteza da humidade, temperatura e pressão
5(e)	=	Incerteza associada ao coeficiente de expansão do material
6(f)	=	Incerteza da temperatura da água
7(g)	=	Incerteza associada à repetibilidade
8(h)	=	Incerteza associada à leitura do menisco

### Cálculo da incerteza da massa - V109

u(bal)[g]	Res.Balança [g]	Total[g]
0,00008	0,00001	0,000

### Cálculo da incerteza da Temperatura - V161

u(Term)[°C]	$\Delta t$ [°C]	Total[°C]
0,01	0,0	0,01

### Cálculo da incerteza da densidade

Temperatura[°C]	Densidade[g/ml]	Total[g/ml]
22,38	0,997685	1,33295E-06
22,37	0,997688	
22,36	0,997690	

### Cálculo da incerteza do menisco

Variação do volume[ml]	Total[ml]
	0,000

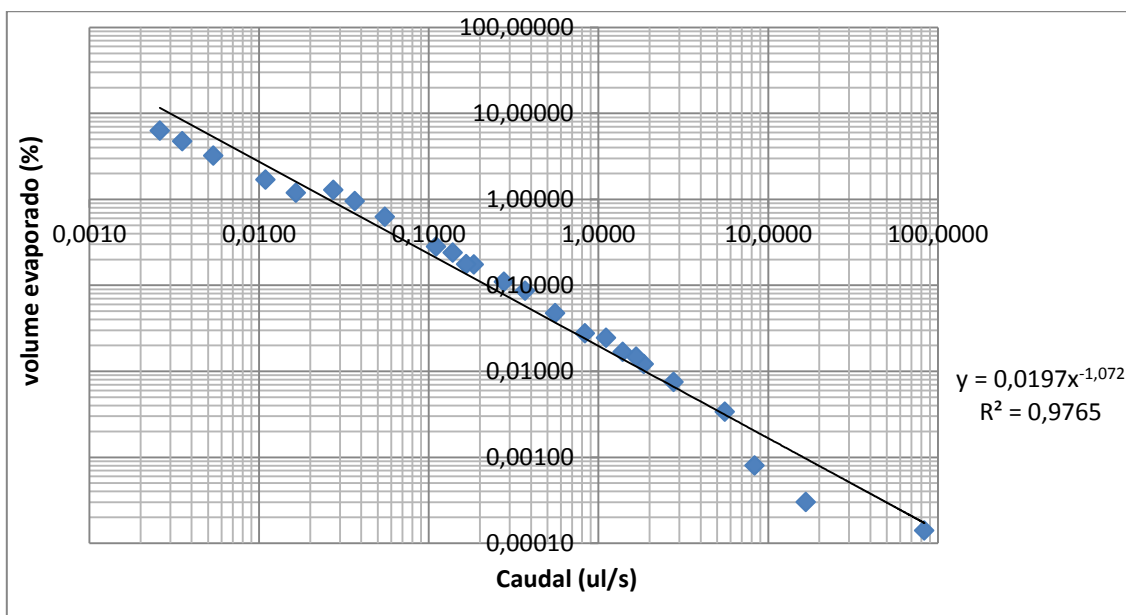
Figura D.1 - Continuação da folha de cálculo em excel.



## ANEXO E – RECOLHA DE DADOS DO ESTUDO DA EVAPORAÇÃO

Tabela E.1 - Resultados do estudo da evaporação para o copo 2

Caudal (μL/s)	Volume evaporado (%)
83,3332	0,00014
16,6666	0,00030
8,3333	0,00080
5,5554	0,00338
2,7776	0,00752
1,8516	0,01210
1,6664	0,01480
1,3887	0,01682
1,1108	0,02450
0,8331	0,02760
0,5553	0,04760
0,3701	0,08640
0,2775	0,10960
0,1849	0,17480
0,1664	0,17600
0,1386	0,23900
0,1108	0,28200
0,0552	0,62800
0,0367	0,95400
0,0274	1,28900
0,0165	1,19000
0,0109	1,70000
0,0054	3,21000
0,0035	4,75000
0,0026	6,31000



**Gráfico E.1 - Variação do volume evaporado consoante o caudal para o copo 2**

## Copo 1

**Condições iniciais:** Volume nominal = 5000  $\mu\text{L}$ ;  $T_{\text{água}} = 20,18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ar}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $H = 66,7\%$ ;  $P = 1008,72\text{ mbar}$

**Tabela E.2 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 5000  $\mu\text{L}$**

			<i>Condições ambientais</i>			<i>Evaporação</i>			
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$T_{\text{ar}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	H (%)	P (mbar)	Volume ( $\mu\text{L} - 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	( $\mu\text{L}$ )	(%)	Caudal ( $\mu\text{L/s}$ )
60	8900,947	8900,936	20,00	66,90	1008,72	4999,981	0,019	0,00038	83,3330
600	8900,947	8900,737	20,10	66,60	1008,70	4999,781	0,219	0,00438	8,3329
900	8900,947	8900,612	20,20	66,30	1008,74	4999,656	0,344	0,00688	5,5552
1800	8900,947	8900,233	20,20	66,90	1008,80	4999,276	0,724	0,01448	2,7774
2700	8900,947	8899,860	20,30	66,50	1008,78	4998,902	1,098	0,02196	1,85144
3600	8900,947	8899,494	20,40	66,40	1008,67	4998,535	1,465	0,02930	1,3885

**Condições iniciais:** Volume nominal =1000  $\mu\text{L}$ ;  $T_{\text{água}} = 20,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{ar}} = 20,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $H = 66,5\%$ ;  $P = 1008,60\text{ mbar}$

**Tabela E.3 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 1000  $\mu\text{L}$**

			<i>Condições ambientais</i>			<i>Evaporação</i>			
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$T_{\text{ar}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	H (%)	P (mbar)	Volume ( $\mu\text{L} - 20^{\circ}\text{C}$ )	( $\mu\text{L}$ )	(%)	Caudal ( $\mu\text{L/s}$ )
60	4885,582	4885,574	20,30	66,50	1008,57	999,984	0,016	0,00160	16,6664
600	4885,582	4885,435	20,50	66,30	1008,50	999,845	0,155	0,01550	1,6664
900	4885,582	4885,351	20,50	65,90	1008,49	999,760	0,240	0,02400	1,1108
1800	4885,582	4885,099	20,50	66,50	1008,49	999,508	0,492	0,04920	0,5553
2700	4885,582	4884,859	20,30	66,30	1008,49	999,267	0,733	0,07330	0,3701
3600	4885,582	4884,640	20,40	66,70	1008,47	999,047	0,953	0,09530	0,2775

**Condições iniciais:** Volume nominal = 500 µL; T<sub>água</sub> = 19,96 °C; T<sub>ar</sub> = 20,4 °C; H = 65,1%; P= 1008,42 mbar

**Tabela E.4 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 500 µL**

			<i>Condições ambientais</i>				<i>Evaporação</i>		
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Tar (°C)	H (%)	P (mbar)	Volume (µL - 20°C)	(µL)	(%)	Caudal (µL/s)
<b>60</b>	4361,519	4361,518	20,40	65,00	1008,42	499,991	0,009	0,00180	8,3332
<b>600</b>	4361,519	4361,401	20,60	64,60	1008,33	499,874	0,126	0,02520	0,8331
<b>900</b>	4361,519	4361,323	20,60	64,60	1008,33	499,795	0,205	0,04100	0,5553
<b>1800</b>	4361,519	4361,089	20,60	63,80	1008,30	499,561	0,439	0,08780	0,2775
<b>2700</b>	4361,519	4360,892	20,60	63,50	1008,32	499,363	0,637	0,12740	0,1849
<b>3600</b>	4361,519	4360,693	20,40	62,60	1008,15	499,164	0,836	0,16720	0,1387

**Condições iniciais:** Volume nominal = 100 µL; T<sub>água</sub> = 20,02 °C; T<sub>ar</sub> = 20,6 °C; H = 62,6%; P= 1008,13 mbar

**Tabela E.5 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 100 µL**

			<i>Condições ambientais</i>				<i>Evaporação</i>		
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Tar (°C)	H (%)	P (mbar)	Volume (µL - 20°C)	(µL)	(%)	Caudal (µL/s)
<b>60</b>	3960,896	3960,876	20,60	62,30	1008,12	99,972	0,028	0,02800	1,6662
<b>600</b>	3960,896	3960,640	20,60	62,00	1008,03	99,735	0,265	0,26500	0,1662
<b>900</b>	3960,896	3960,505	20,60	61,80	1008,03	99,600	0,400	0,40000	0,1107
<b>1800</b>	3960,896	3960,115	20,50	62,30	1007,93	99,209	0,791	0,79100	0,0551
<b>2700</b>	3960,896	3959,739	20,40	61,80	1008,12	98,839	1,161	1,16100	0,0366
<b>3600</b>	3960,896	3959,419	20,40	61,10	1008,19	98,511	1,489	1,48900	0,0274

**Condições iniciais:** Volume nominal = 10 µL; T<sub>água</sub> = 20,03 °C; T<sub>ar</sub> = 21,6°C; H = 60,8 %; P= 1008,18 mbar

**Tabela E.6 - Variação da taxa de evaporação: copo 1, V= 10 µL**

Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Condições ambientais			Volume (µL - 20°C)	Evaporação		Caudal (µL/s)
			T <sub>ar</sub> (°C)	H (%)	P (mbar)		(µL)	(%)	
60	3874,683	3874,685	20,70	60,40	1008,16	9,994	0,006	0,06000	0,1666
600	3874,683	3874,581	20,80	59,50	1008,20	9,890	0,110	1,10000	0,0165
900	3874,683	3784,520	20,70	59,60	1008,25	9,829	0,171	1,71000	0,0109
1800	3874,683	3784,384	20,60	59,50	1008,26	9,692	0,308	3,08000	0,0054
2700	3874,683	3874,248	20,60	59,20	1008,20	9,556	0,444	4,44000	0,0035
3600	3874,683	3874,114	20,70	59,30	1008,16	9,421	0,579	5,79000	0,0026

## Copo 2

**Condições iniciais:** Volume nominal = 5000 µL; T<sub>água</sub> = 19,67 °C; T<sub>ar</sub> = 20°C; H = 64,7 %; P= 1007,60 mbar

**Tabela E.7 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 5000 µL**

Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Condições ambientais			Volume (µL - 20°C)	Evaporação		Caudal (uL/s)
			T <sub>ar</sub> (°C)	H (%)	P (mbar)		(µL)	(%)	
60	16642,228	16642,221	19,90	64,40	1007,60	4999,993	0,007	0,00014	83,3332
600	16642,228	16642,150	20,10	64,50	1007,65	4999,921	0,079	0,00158	8,3332
900	16642,228	16642,060	20,10	64,60	1007,63	4999,831	0,169	0,00338	5,5554
1800	16642,228	16641,853	20,20	64,80	1007,62	4999,624	0,376	0,00752	2,7776
2700	16642,228	16641,625	20,20	65,10	1007,63	4999,395	0,605	0,01210	1,8516
3600	16642,228	16641,390	20,20	65,00	1007,45	4999,159	0,841	0,01682	1,3887

**Condições iniciais:** Volume nominal= 1000 µL; T<sub>água</sub> = 19,56 °C; T<sub>ar</sub> = 20,10 °C; H = 65,6 %; P = 1007,46 mbar

**Tabela E.8 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 1000 µL**

			<i>Condições ambientais</i>				<i>Evaporação</i>		
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	T <sub>ar</sub> (°C)	H (%)	P (mbar)	Volume (µL - 20°C)	Volume (µL)	(%)	Caudal (µL/s)
<b>60</b>	12871,063	12871,060	20,10	65,30	1007,46	999,997	0,003	0,00030	16,6666
<b>600</b>	12871,063	12870,916	20,30	65,10	1007,27	999,852	0,148	0,01480	1,6664
<b>900</b>	12871,063	12870,819	20,30	64,90	1007,30	999,755	0,245	0,02450	1,1108
<b>1800</b>	12871,063	12870,511	20,40	64,60	1007,29	999,446	0,554	0,05540	0,5552
<b>2700</b>	12871,063	12870,202	20,40	64,90	1007,16	999,136	0,864	0,08640	0,3701
<b>3600</b>	12871,063	12869,885	20,30	65,30	1007,07	998,818	1,182	0,11820	0,2774

**Condições iniciais:** Volume nominal = 500 µL; T<sub>água</sub> = 19,75 °C; T<sub>ar</sub> = 20,3 °C; H = 66,5%; P = 1006,38 mbar

**Tabela E.9 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 500 µL**

			<i>Condições ambientais</i>				<i>Evaporação</i>		
Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	T <sub>ar</sub> (°C)	H (%)	P (mbar)	Volume (µL - 20°C)	Volume (µL)	(%)	Caudal (µL/s)
<b>60</b>	21500,474	21500,470	20,40	66,20	1006,37	499,996	0,004	0,00080	8,3333
<b>600</b>	21500,474	21500,337	20,60	65,50	1006,32	499,862	0,138	0,02760	0,8331
<b>900</b>	21500,474	21500,237	20,50	64,70	1006,26	499,762	0,238	0,04760	0,5553
<b>1800</b>	21500,474	21499,928	20,60	65,30	1006,27	499,452	0,548	0,10960	0,2775
<b>2700</b>	21500,474	21499,603	20,70	65,50	1006,21	499,126	0,874	0,17480	0,1849
<b>3600</b>	21500,474	21499,283	20,70	65,20	1006,09	498,805	1,195	0,23900	0,1386

**Condições iniciais:** Volume nominal = 100 µL;  $T_{\text{água}} = 19,98\text{ °C}$ ;  $T_{\text{ar}} = 20,6\text{ °C}$ ;  $H = 65,9\%$ ;  $P = 1006,03\text{ mbar}$

**Tabela E.10 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 100 µL**

Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Condições ambientais			Volume (µL - 20°C)	Evaporação		Caudal (µL/s)
			$T_{\text{ar}}\text{ (°C)}$	H (%)	P (mbar)		Volume (µL)	(%)	
<b>60</b>	21102,199	21102,191	20,70	65,40	1006,02	99,992	0,008	0,00800	1,6665
<b>600</b>	21102,199	21102,024	20,80	65,40	1005,96	99,824	0,176	0,17600	0,1664
<b>900</b>	21102,199	21101,918	20,70	65,70	1005,92	99,718	0,282	0,28200	0,1108
<b>1800</b>	21102,199	21101,573	20,50	66,30	1005,84	99,372	0,628	0,62800	0,0552
<b>2700</b>	21102,199	21101,248	20,90	65,40	1005,66	99,046	0,954	0,95400	0,0367
<b>3600</b>	21102,199	21000,914	21,10	64,30	1005,52	98,711	1,289	1,28900	0,0274

**Condições iniciais:** Volume nominal = 10 µL;  $T_{\text{água}} = 20,15\text{ °C}$ ;  $T_{\text{ar}} = 21\text{ °C}$ ;  $H = 63,8\%$ ;  $P = 1005,48\text{ mbar}$

**Tabela E.11 - Variação da taxa de evaporação: copo 2, V= 10 µL**

Tempo (s)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Condições ambientais			Volume (µL - 20°C)	Evaporação		Caudal (µL/s)
			$T_{\text{ar}}\text{ (°C)}$	H (%)	P (mbar)		Volume (µL)	(%)	
<b>60</b>	21016,690	21016,684	21,00	64,00	1005,48	9,994	0,006	0,06000	0,1666
<b>600</b>	21016,690	21016,572	21,10	63,90	1005,43	9,881	0,119	1,19000	0,0165
<b>900</b>	21016,690	21016,521	21,20	63,50	1005,38	9,830	0,170	1,70000	0,0109
<b>1800</b>	21016,690	21016,370	21,20	62,80	1005,30	9,679	0,321	3,21000	0,0054
<b>2700</b>	21016,690	21016,217	21,20	62,60	1005,23	9,525	0,475	4,75000	0,0035
<b>3600</b>	21016,690	21016,061	21,60	62,80	1005,20	9,369	0,631	6,31000	0,0026





## ANEXO F – REGISTO DE DADOS DOS ENSAIOS DE MEDIÇÃO DE CAUDAL

### Ensaio Realizados com *Infusomat Space*:

Tabela F.1 - Resultados *Infusomat Space*, V = 1 mL

Volume nominal debitado - 1 mL			
Caudal (mL/min)	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
0,066	1,359	1,359	0,96
1,000	1,659	1,171	0,72
1,666	1,665	1,258	0,36

Tabela F.2 - Resultados *Infusomat Space*, V = 2 mL

Volume nominal debitado - 2 mL			
Caudal (mL/min)	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
1,000	0,883	0,825	0,70
1,666	1,035	2,111	0,36

Tabela F.3 - Resultados *Infusomat Space*, V = 5 mL

Volume nominal debitado - 5 mL			
Caudal (mL/min)	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
1,000	1,108	1,152	0,19
1,666	1,036	1,100	0,32
8,333	0,789	0,823	0,15
15,000	0,334	0,869	0,12

**Ensaio Realizado com *Perfusor Space S-1*:**

**Tabela F.4 - Resultados *Perfusor Space S-1*; Seringa 50 mL normal**

Seringa (normal) 50 mL			
Volume debitado - 1 mL			
Caudal (mL/min)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
0,200	2,548	2,444	0,35
1,000	3,922	3,035	1,27
1,600	4,319	2,725	0,81

**Tabela F.5 - Resultados *Perfusor Space*; Seringa 50 mL opaca**

Seringa (opaca) 50 mL			
Volume escoado - 1 mL			
Caudal (mL/min)	Erro Caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)
0,200	1,623	1,478	0,66
1,000	2,292	1,377	0,50
1,600	2,915	1,363	0,84

**Tabela F.6 - Resultados *Perfusor Space*; Seringa 5 mL**

Seringa 5mL							
Volume debitado Caudal (mL/min)	1 mL			0,08333 mL			
	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza (%)	Caudal (mL/min)	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza (%)
0,2	0,405	0,249	0,52	0,0167	1,766	1,529	4,12

**Tabela F.7 - Resultados *Perfusor Space*; Seringa 5 mL**

Seringa 5ml							
Volume debitado Caudal (mL/min)	0,1333 mL			0,3335 mL			
	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza (%)	Caudal (mL/min)	Erro caudal (%)	Erro vol (%)	Incerteza (%)
0,0133	0,042	0,279	2,08	0,0666	0,518	0,482	0,99

**Ensaaios Realizados com *Perfusor Space S-2*:**

**Tabela F.8 - Resultados *Perfusor Space S-2*; Seringa 50 mL normal**

<b>Seringa (normal) 50mL</b>			
<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Erro Caudal (%)</b>	<b>Erro vol (%)</b>	<b>Incerteza expandida (%)</b>
<b>0,008333</b>	1,199	1,444	2,000
<b>0,00333</b>	6,731	10,309	4,690

**Tabela F.9 - Resultados *Perfusor Space S-2*; Seringa 50 mL opaca**

<b>Seringa (opaca) 50 mL</b>			
<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Erro Caudal (%)</b>	<b>Erro vol (%)</b>	<b>Incerteza expandida (%)</b>
<b>0,008333</b>	0,907	0,910	1,62
<b>0,00333</b>	4,766	4,872	0,04

**Ensaaios Realizados com *Perfusor Space S*:**

**Tabela F.10 - Resultados *Perfusor Space S*; Seringa 50 mL normal**

<b>Seringa (normal) 50 mL</b>			
<b>Volume debitado 1 mL</b>			
<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Erro caudal (%)</b>	<b>Erro vol (%)</b>	<b>Incerteza expandida (%)</b>
<b>0,008333</b>	4,843	4,847	0,92
<b>0,200</b>	3,527	3,553	0,05
<b>1,000</b>	2,095	2,285	0,29

**Tabela F.11 - Resultados *Perfusor Space S*; Seringa 50 mL opaca**

<b>Seringa (opaca) 50 mL</b>			
<b>Volume debitado 1 mL</b>			
<b>Caudal (mL/min)</b>	<b>Erro caudal (%)</b>	<b>Erro vol (%)</b>	<b>Incerteza expandida (%)</b>
<b>0,008333</b>	5,510	5,518	1,41
<b>0,200</b>	1,728	1,715	0,37
<b>1,000</b>	1,353	0,965	2,92

**Ensaaios Realizados com P2000 Ivac:**

**Tabela F.12 - Resultados P2000 Ivac; Seringa 20 mL**

Seringa 20mL						
Volume escoado - 1 mL						
Caudal (mL/min)	Manual				Programa	
	Erro Caudal (%)	Desvio padrão	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)	Erro Caudal (%)	Desvio padrão
<b>0,01666</b>	4,956	6,922E-06	4,941	0,05	1,704	9,950E-05
<b>0,0333</b>	1,120	4,718E-04	0,571	3,17	0,718	1,360E-04
<b>0,060</b>	2,242	5,821E-04	0,007	1,34	0,223	3,621E-05
<b>0,200</b>	4,414		0,387	0,12		
<b>1,000</b>	0,257		0,331	0,33		

**Tabela F.13 - Resultados P2000 Ivac; Seringa 50 mL normal**

Seringa (normal) 50mL						
Caudal (mL/min)	Manual				Programa	
	Erro Caudal (%)	Desvio padrão	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)	Erro Caudal (%)	Desvio padrão
<b>0,008333</b>	3,656	1,715E-04	5,499	3,19	2,850	1,434E-04
<b>0,200</b>	3,203	6,102E-04	2,955	0,32	1,222	7,97E-04
<b>1,000</b>	1,396	7,643E-03	1,980	1,21	0,238	6,004E-04

**Tabela F.14 - Resultados P2000 Ivac; Seringa 50 mL opaca**

Seringa (opaca) 50mL						
Caudal (mL/min)	Manual				Programa	
	Erro Caudal (%)	Desvio padrão	Erro vol (%)	Incerteza expandida (%)	Erro Caudal (%)	Desvio padrão
<b>0,008333</b>	5,645	1,40E-04	8,456	2,540	4,428	1,40E-04
<b>0,200</b>	3,400	2,46E-04	2,412	1,150	1,260	6,18E-04
<b>1,000</b>	3,922	7,49E-03	3,035	1,270	0,328	1,66E-03